

Doctoral Dissertation

博士論文

高繰り返し 10.7 eV 超短パルスレーザーを用いた
時間・スピン・角度分解光電子分光装置の開発
とスピン偏極電子状態における超高速光励
起ダイナミクスの研究

**(Machine development of time-, spin- and angle-resolved
photoemission spectroscopy with a 10.7-eV ultrashort pulsed laser at
high repetition rate and the study of photo-induced ultrafast dynamics
in spin-polarized electronic states)**

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

December 2021

令和3年12月博士（理学）申請

Department of Physics, Graduate School of Science,

The University of Tokyo

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻

Kaishu Kawaguchi

川口 海周

Abstract

本博士論文では、時間・スピン・角度分解光電子分光 (Tr-SARPES) 装置の開発、および開発した装置で実際に測定したスピン偏極表面電子状態の非占有バンド構造と、その光励起ダイナミクスについて考察する。

Tr-SARPES は、スピン・角度分解光電子分光 (SARPES) と時間・角度分解光電子分光 (Tr-ARPES) の発展を背景に、上記二つを融合させた測定技術となっている。SARPES は固体の占有電子状態における基本的な量子数であるエネルギー・運動量・スピンすべてを明らかにする強力な実験手法であり、近年では特にトポロジカル物質を対象にスピン偏極電子状態の決定に大きく寄与している。一方で、Tr-ARPES はポンプ・プローブ法によって光励起後の電子・フォノン系の熱緩和や非線形効果をバンド構造からミクロスコピックに観測する実験技術として、物質の光学応答を調べることができる。SARPES ではスピン分解測定できるが光学応答を調べられず、逆に Tr-ARPES では光学応答を調べられるがスピンを測ることができない。そこで、SARPES と Tr-ARPES を組み合わせた Tr-SARPES が実現すれば、エネルギー・運動量空間における超高速なキャリア・スピンドYNAMIKSの光学応答が観測可能となり、トポロジカル物質やスピン・バレー物質などにおける新たな光スピントロニクスへの発展が期待される。しかしながら、本論文で述べるように、測定効率に関する多くの技術的な困難が伴うため、Tr-SARPES 装置はごく僅かに限られており、国内では実現していなかった。そこで本研究では、東京大学物性研究所で稼働していた高分解能 SARPES 装置に、真空紫外光源として高強度 (1 mW)・高繰り返し (1 MHz) を特徴とする 10.7 eV 短パルスレーザーを導入することで Tr-SARPES 装置の開発をはじめ、実際に装置を完成させた。装置開発では、真空紫外である 10.7 eV が大気に吸収されてしまうことに加え、高強度の超短パルスレーザーで利用できる光学素子に関する知見が確立していなかったため、Tr-SARPES 測定の要求を満たす光学系の設計から工夫を凝らすことになった。10.7 eV 光が透過する LiF 窓材を用いた光学系開発にも取り組み、新たに技術開発を行っている。そして、分光器に関する新しいアイデアを提案し、新規開発した分光器によって 10.7 eV レーザー強度の安定化を実現、最後には長期測定の求められる Tr-SARPES 測定までを達成している。

さらに、開発した装置を用いてトポロジカル絶縁体 Sb_2Te_3 を対象に Tr-SARPES 測定を行い、非占有状態におけるヘリカルなスピン偏極バンド構造の直接観測に世界で初めて成功した。これらの結果から、実際に開発した装置が実用的に運用可能であることを示す。

目次

1	序論	1
1.1	背景	1
1.1.1	光スピントロニクス	1
1.1.2	非占有スピン偏極電子状態	2
1.1.3	光誘起トポロジカル相	2
1.1.4	時間・スピン・角度分解光電子分光 (Tr-SARPES)	3
1.2	研究の目的	5
1.2.1	Tr-SARPES 装置の開発	5
1.2.2	Tr-SARPES 測定によるスピン偏極電子状態の研究	6
1.3	本論の構成	7
2	基礎事項	9
2.1	固体・表面における電子状態	9
2.1.1	固体の電子状態	9
2.1.2	表面の電子状態	13
2.1.3	表面分極と仕事関数	18
2.2	スピン軌道相互作用の物性	21
2.2.1	スピン	21
2.2.2	スピン軌道相互作用	23
2.2.3	磁気異方性	23
2.2.4	反転対称性の破れた表面	24
2.2.5	ラシュバ表面状態	25
2.2.6	トポロジカル表面状態	27
2.3	光励起の理論	31
2.3.1	フェルミの黄金律	31
2.3.2	光励起の軌道選択則	33

3	実験手法の原理	37
3.1	光電子分光	37
3.1.1	光電効果と 3 段階モデル	37
3.1.2	スピン偏極した光電子	43
3.1.3	スピン偏極度にみられる干渉効果	45
3.2	角度分解光電子分光 (ARPES)	51
3.2.1	測定におけるエネルギー・角度の解釈	54
3.3	時間・角度分解光電子分光 (Tr-ARPES)	56
3.4	スピン・角度分解光電子分光 (SARPES)	58
3.4.1	電子をスピン分解する方法論	58
3.4.2	SARPES 装置の仕組みと実験手法	65
3.4.3	SARPES 測定における統計誤差と測定効率	67
3.5	レーザー光と発生原理	69
3.5.1	レーザー光の特徴	69
3.5.2	モード同期の原理	70
3.5.3	Yb:fiber レーザー	74
3.5.4	高調波発生	75
4	Tr-SARPES 装置の開発	79
4.1	Tr-SARPES 装置の概要	79
4.1.1	Tr-SARPES 装置	79
4.1.2	Tr-SARPES 装置の研究対象と物性測定全体における位置づけ	79
4.1.3	SARPES エンドステーション	81
4.2	装置の基本設計	82
4.2.1	Tr-SARPES における問題点と解決策	82
4.2.2	10.7 eV レーザーによる広範囲な波数空間観測と透過材料	87
4.3	高繰り返し Yb:fiber 光源と 10.7 eV レーザーの発生機構	89
4.3.1	オシレータ	89
4.3.2	アンプ機構とチャープパルス増幅法	89
4.3.3	10.7 eV レーザーの発生と位相整合	91
4.4	分光器の開発	96
4.4.1	分光器の種類と選定	96
4.4.2	LiF プリズムを用いた分光手法の研究	98
4.4.3	ダイクロイックミラーの開発	99

4.4.4	ダイクロイックミラー分光システムの開発	103
4.5	波長板の開発	106
4.5.1	MgF ₂ 波長板	106
4.5.2	MgF ₂ 半波長板の性能評価	107
4.5.3	Au(111) ラッシュバ状態に由来する光電子強度の偏光依存性	109
4.6	10.7 eV 真空ビームラインの開発	110
4.6.1	真空紫外領域における大気の光吸収	110
4.7	光のチャープを抑えた設計	112
4.7.1	光パルスのチャープ	113
4.7.2	LiF の群速度分散と厚みの最適化	114
4.7.3	差動排気システム	115
4.8	時間分解測定のための光学系開発	116
4.8.1	時間分解測定のセットアップ	116
4.8.2	ポンプ・プローブ光のオーバーラップ機構	117
4.9	分解能評価	119
4.9.1	エネルギー・時間分解能	119
4.9.2	10.7 eV の集光サイズ	122
4.10	測定効率の評価	123
4.10.1	ARPES と SARPES の測定効率	123
4.10.2	Tr-ARPES と Tr-SARPES の測定効率	124
4.11	装置の総評と他 Tr-SARPES 装置との比較	125
5	Tr-SARPES 装置を用いたダイナミクスおよびスピン偏極状態の観測	129
5.1	Sb ₂ Te ₃ トポロジカル表面状態と先行研究	129
5.2	Tr-ARPES によるキャリアダイナミクスの観測	130
5.3	Sb ₂ Te ₃ 非占有状態の詳細観測	132
5.4	Sb ₂ Te ₃ 非占有状態のスピン分解測定	132
6	結論	137
7	付録	141
7.1	Tr-SARPES 装置のエネルギー・角度分解能	141
	参考文献	141
8	謝辞	167

図のリスト

1.1	光スピントロニクス	2
1.2	光誘起トポロジカル相	3
1.3	これまでの実験手法と Tr-SARPES 測定	4
1.4	Tr-ARPES および Tr-SARPES 装置の世界的な分布	5
1.5	Sb ₂ Te ₃ 非占有トポロジカル表面状態の Tr-SARPES 測定	6
2.1	表面状態の形成と表面共鳴状態	14
2.2	代表的な表面状態	15
2.3	ショックレー状態	16
2.4	仕事関数と電気陰性度の関係	19
2.5	仕事関数と表面分極	20
2.6	ラシュバ表面状態のスピン偏極バンド構造	27
2.7	スピン偏極した電子状態の分類	28
2.8	トポロジカル表面状態とスピンの波数空間ロック	30
2.9	光励起の光学配置	33
2.10	s, p, d 軌道の形状と位相	36
3.1	光電子放出の 3 段階モデルと 1 段階モデル	39
3.2	固体中電子の運動エネルギーに対する平均自由行程	40
3.3	光電子放出過程におけるエネルギーと波数の変化	42
3.4	Cs ガスの円偏光励起におけるスピン偏極光電子の光子エネルギー依存性	45
3.5	トポロジカル表面状態の直線偏光励起による光電子スピンの干渉効果	50
3.6	ARPES 装置	51
3.7	ボルタ効果と ARPES アナライザーの電位	53
3.8	ARPES 測定における角度と試料の回転	55

3.9	Tr-ARPES 測定とダイナミクスの時間スケール	57
3.10	シュテルン・ゲルラッハの装置	59
3.11	Mott 型検出器	62
3.12	VLEED 型検出器	63
3.13	SARPES 装置	65
3.14	SARPES 測定の具体例	66
3.15	モード同期の仕組み	70
3.16	モード同期レーザーの特性	72
3.17	モード同期方法の具体例	74
3.18	Yb の光学的性質	76
3.19	高調波発生スキーム	78
3.20	高次高調波発生	78
4.1	Tr-SARPES 装置の概略図	80
4.2	Tr-SARPES で使用した SARPES エンドステーション	81
4.3	SARPES 実験効率のシミュレーション	82
4.4	光電子分光におけるスペースチャージと Tr-ARPES の測定効率	85
4.5	Tr-SARPES 測定の繰り返し数に関する問題点と解決策	86
4.6	Yb: fiber レーザーと Ti:Sapphire レーザーの比較	87
4.7	これまでの Tr-SARPES 装置と 10.7 eV レーザーの利点	88
4.8	Yb: fiber 光源のオシレータ	90
4.9	Yb: fiber レーザー光源のチャープパルス増幅機構	90
4.10	Xe ガスセル中における 3 次高調波発生概略図	92
4.11	Xe ガスの屈折率と発生可能な 3 次高調波領域	95
4.12	検討した分光器の種類	96
4.13	LiF プリズムによる分光手法の実験結果	98
4.14	ダイクロイックミラーによる分光手法のアイデア	99
4.15	ダイクロイックミラーの特性	100
4.16	ダイクロイックミラーの性能評価に作製した光学系	102
4.17	新しく開発した分光器と光強度に関する性能評価	103
4.18	ダブルプレート MgF_2 波長板	107
4.19	MgF_2 半波長板の性能評価	108
4.20	10.7 eV レーザーを用いた Au(111) ラッシュバ表面状態の偏光依存 ARPES 測定	109

4.21	開発した Tr-SARPES 装置の俯瞰写真	110
4.22	Tr-SARPES ビームラインの全体像	111
4.23	光のチャープと LiF の群速度分散	114
4.24	LiF の薄厚化と時間分解能の改善	115
4.25	差動排気システム	116
4.26	ポンプ光とプローブ光のオーバーラップ機構	118
4.27	エネルギー分解能の評価	119
4.28	時間分解能の評価	120
4.29	10.7 eV レーザーのスポットサイズ	122
4.30	ARPES と SARPES 測定効率	124
4.31	Tr-ARPES Tr-SARPES の測定効率	125
4.32	プローブ光のパルス時間幅とエネルギースペクトル幅の比較 . . .	127
4.33	繰り返し数と光子エネルギーの比較	127
5.1	Sb_2Te_3 トポロジカル絶縁体	129
5.2	観測した Sb_2Te_3 のキャリアダイナミクス	130
5.3	キャリアダイナミクスの解析	131
5.4	非占有バンド構造の詳細な観測	132
5.5	Sb_2Te_3 の非占有状態における Tr-SARPES 測定	133
5.6	Sb_2Te_3 の非占有スピン偏極状態の解析	135

Chapter 1

序論

1.1 背景

1.1.1 光スピントロニクス

スピン偏極した表面状態におけるスピンの光励起現象が盛んに研究されてきた。光励起の双極子選択則を原理として、非占有状態の電子・スピン状態を光励起によって制御することができる。トポロジカル絶縁体では円偏光励起による波数非対称な電子励起から、スピン偏極電流が実際に観測されている [1–6]。また、スピン・バレー物質では円偏光励起によってスピン・バレー選択的に光励起が起こり、マクロ物性として光によるスピントロニクス効果が起こる [7–9]。つまり光によるスピン制御が実現されはじめており、こうしたスピンに関する光物性現象は光による超高速なスピントロニクスとしての応用可能性を踏まえて、光スピントロニクスとも呼ばれている。光スピントロニクスに関するマクロな物性は、これまで伝導測定や光吸収測定から発見されてきた。しかしながら、どちらの測定手法もバルク状態か表面状態由来であるか断定することができず、また光励起が熱化する結果起こる空間的な熱勾配からも熱起電力が生じ得る [1]。したがって、ミクロスコピックに物理的な描像を理解するためにはバンド構造を踏まえた、光励起後の運動量空間におけるスピン偏極状態の直接観測から明らかにする必要がある。また、円偏光励起でのマクロなスピン偏極ダイナミクスが研究されてきている [10, 11] もの、励起した電子がどのような相互作用によってスピン偏極度が時間変化するか、またバルク状態と表面状態の相関についても、バンド描像に基づく直接観測から正確に検証することが重要である。

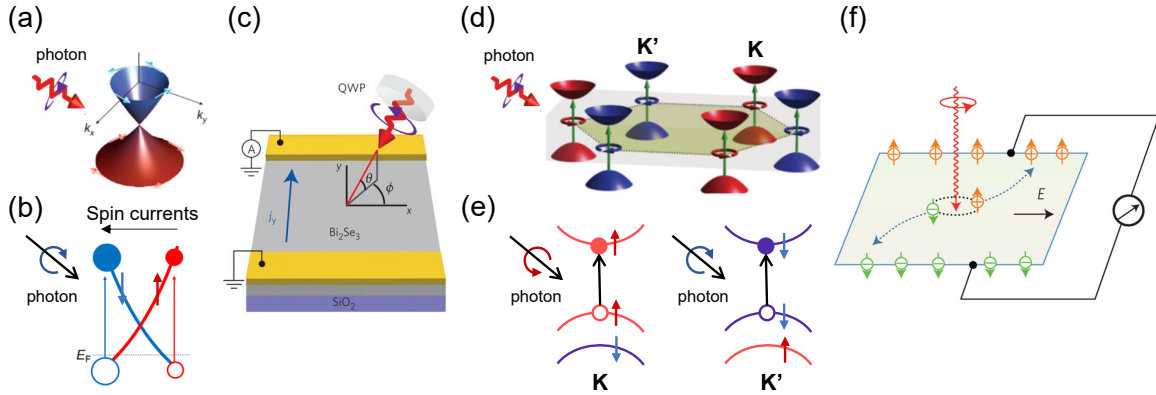


Figure 1.1: 光スピントロニクスに関する先行研究。(a-c) はトポロジカル表面状態に対して考えられる、円偏光照射によるスピン流生成。(a) のスピンヘリカルなトポロジカル表面状態に対して円偏光励起すると、(b) 波数非対称な光学遷移が起こることで、(c) マクロな光スピン電流が生じる [1]。(d-f) はスピンバレー物質において考えられる、円偏光励起によるスピンホール効果。(d) のスピン・バレー分極した電子状態に対して円偏光励起すると、(e) 円偏光のヘリシティに応じてスピン・バレー選択的な励起が起こることで、(f) スピンホール効果が生じる [8]。

1.1.2 非占有スピン偏極電子状態

非占有の電子状態は観測が難しく、ラシュバ表面状態として最初に直接観測された $\text{Au}(111)$ 表面状態についても、その非占有における詳細なスピン偏極電子状態は定かでない [12]。他のラシュバ表面状態やトポロジカル絶縁体の非占有状態についても特にフェルミエネルギー近傍の微細なエネルギー領域に関して、その波数依存したスピン偏極構造はこれまで十分に調べられてこなかった。非占有電子状態は光スピントロニクスの基礎となっており、光励起後に遷移する非占有のスピン偏極電子状態について、直接観測することが重要である。

1.1.3 光誘起トポロジカル相

光によって新たなスピン偏極電子状態を誘起するような研究もおこなわれており、フロッケ状態を利用したフロッケエンジニアリング [13] として知られている。フロッケ状態は光による時間周期的なハミルトニアンによって、エネルギー方向に一定間隔でレプリカバンドが生じ、それらがバンド反転を起こすことで光誘起トポロジカル相を発現させる [13, 14]。これを利用することで、円偏光誘起した時間反転対称性の破れたトポロジカル表面状態の発現が予想されることから、量子スピンホール効果を光制御できる可能性も示唆されている [15]。

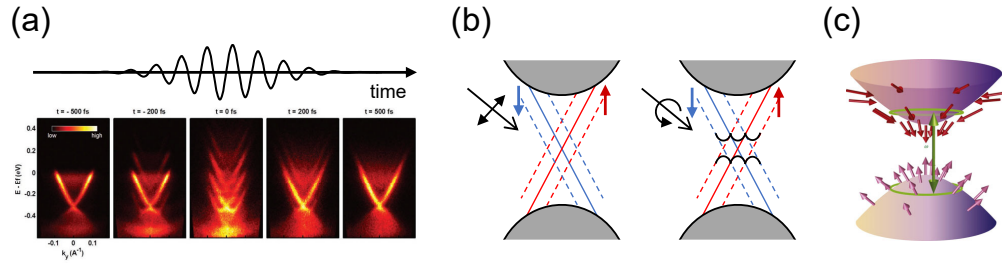


Figure 1.2: (a) 時間分解 ARPES で観測されたトポロジカル表面状態のフロッケ状態 [16]。振動電場による時間周期的なハミルトニアンによって、エネルギー方向に周期的なレプリカバンドが構成される。(b) 直線偏光励起と円偏光励起それぞれのフロッケ状態の比較。円偏光励起では時間反転対称性が破れることでクラマース点にギャップが生じ、(c) ギャップ近傍で特異な面直スピン構造があらわれることが予想されている [17]。

1.1.4 時間・スピン・角度分解光電子分光 (Tr-SARPES)

現在までに主流であった光スピントロニクス研究は、時間分解 ARPES (Tr-ARPES) と、円偏光を用いた時間分解光吸収分光あるいは時間分解 Kerr 回転測定などの時間分解光学測定であった。Tr-ARPES はポンプ・プローブ法を用いた角度分解光電子分光測定により、波数分解したバンドのダイナミクスが観測可能であるが、スピンは分解できない。一方時間分解光学測定では、吸収分光における光励起の軌道選択側を利用したスピンに関連するキャリアのダイナミクス [20] であったり、Kerr 回転測定では直接マクロなスピン分極のダイナミクスを観測可能である [10, 11] もの、すべて波数分解できない測定である。これまでは、それぞれの実験結果をあわせて調べることで、背後にあるスピンのダイナミクスを推定してきた。

バンド構造に付随したスピンドYNAMICSを完全に明らかにするためには、ポンプ・プローブ光によって取得した光電子のスピン偏極状態をエネルギー・運動量に分解して測定することが求められる。すなわち、必要な条件は以下の3つである。

1. 波数分解測定
2. スピン分解測定
3. 時間分解測定

現状、上記3つすべてを同時測定できる実験方法は時間・スピン・角度分解光電子分光 (Tr-SARPES) しか存在しない [21]。

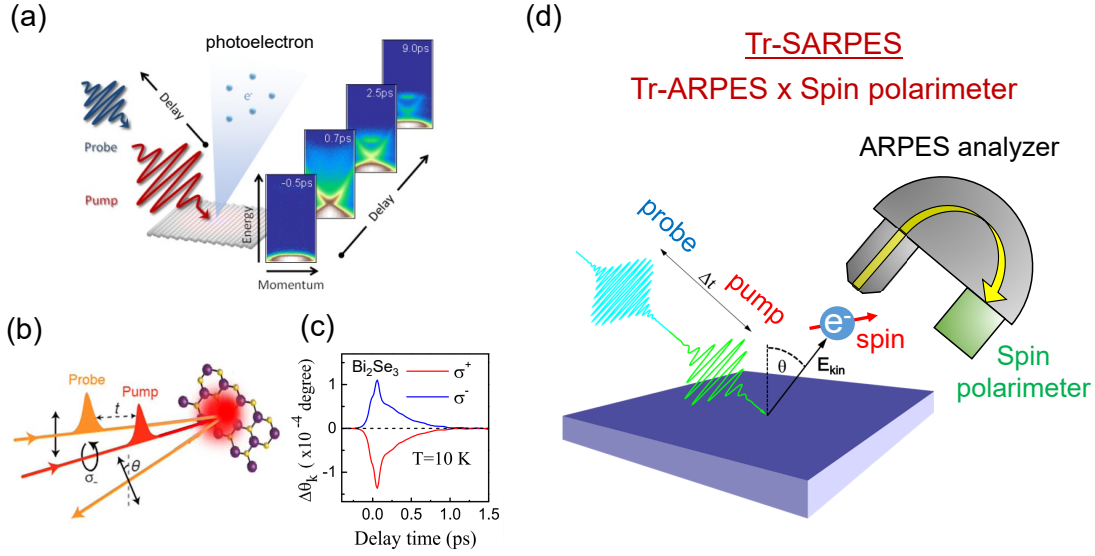


Figure 1.3: (a) 時間分解 ARPES のイメージ図。ポンプ・プローブ法から光電子の時間変化を角度・エネルギーに分解することで、物質中におけるバンドキャリアのダイナミクスを調べることができる。図中の測定試料は $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [18]。 (b) 時間分解 Kerr 回転測定イメージ [19]。 (c) 時間分解 Kerr 回転測定から得られた、トポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 の Kerr 回転のダイナミクス測定結果 [11] で、スピンドイナミクスの存在を意味している。 (d) 時間・スピン・角度分解光電子分光装置のイメージ図。ポンプ・プローブ法を用いたスピン偏極光電子の時間変化について、ARPES およびスピン分解装置から角度・エネルギー・スピンの分解し、物質中のバンドキャリアに付随したスピンのダイナミクスを直接観測できる。

また、1.1.2 節で述べた非占有バンドに付随したスピン偏極構造の決定に関しても、Tr-SARPES 測定ではより高分解能な実験が可能になる。非占有の波数依存したスピン偏極度を直接測定できる実験方法は、Tr-SARPES の他にはスピン・角度分解逆光電子分光しか存在しない。しかしながら、逆光電子分光では光電効果の逆過程として、電子線をプローブに放出された光を測定する手法から測定効率が低く、エネルギー分解能も 300 meV 程度以上が一般的である [22–25]。一方で、Tr-SARPES であれば高いコヒーレンス性をもつ光をプローブに用いて、光電子を測定する比較的効率の高い測定手段となる。光源と光電子アナライザーを適切に選べば数 meV ~ 数十 meV にかけての高いエネルギー分解能で測定が可能となる。したがって、これまで明らかにされてこなかった、より詳細なスピン偏極バンド構造に関して、Tr-SARPES 測定が貢献できると考えられる。

1.2 研究の目的

1.2.1 Tr-SARPES 装置の開発

Tr-SARPES 装置では、

1. 角度分解光電子分光装置
2. スピン検出器
3. 超短パルスレーザー

の各実験装置を融合させることで、ポンプ・プローブ法による光励起後の波数依存したスピン偏極バンドを決定することができる。そこで本研究では、Tr-SARPES 装置の開発および光励起後のスピン偏極状態についての直接観測を目的とする。

(a)



(b)

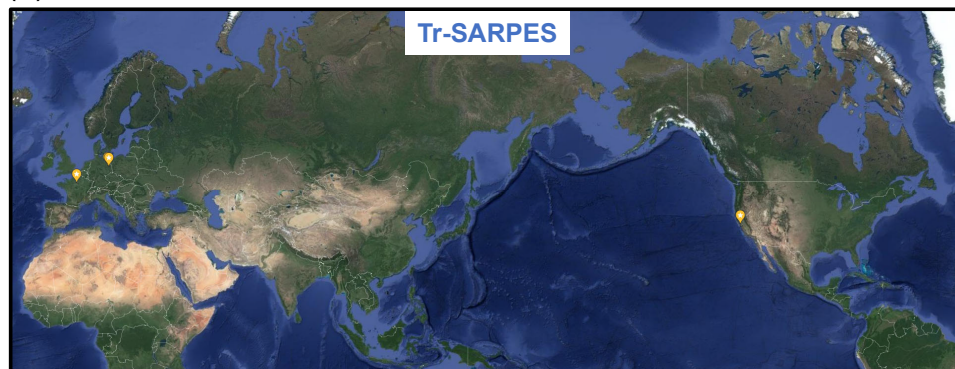


Figure 1.4: 2021 年までに報告された装置の世界的な分布。稼働している装置の場所は星マークの黄色ピンで示している。世界地図は Google 社『Google Maps、Google Earth』[26] を使用。(a) Tr-ARPES はヨーロッパに約 20 件、北アメリカに約 12 件、そしてアジアに約 7 件ある。一方、(b) Tr-SARPES では大きく数が減り、ヨーロッパには 4 件、北アメリカには 1 件のみで、アジア圏ではまだ開発例がない。

Tr-SARPES 装置開発において一番の困難となるのは測定効率である。先の 3 つの実験装置を融合させることは容易なことではない。Figure 1.4 には世界で稼働している Tr-ARPES 装置と Tr-SARPES 装置の分布を示している。Tr-ARPES は現在までに約 40 件以上の装置が稼働し、習熟した実験技術であるにも関わらず、Tr-SARPES 装置は 2021 年時点で 5 件しか開発例がなかった [27–31]。これはスピン分解測定自体に難しさがあること、そして時間分解とスピン分解技術の両立できる研究チームが少なかったことによる。東京大学物性研究所では、古くからスピン分解光電子分光研究の実績があり、さらにレーザーを専門とする研究チームとも共同開発できる環境が整っていることから、Tr-SARPES 装置の立ち上げには最適な環境となっている。本研究では、新たな Tr-SARPES 装置の開発を目的とし、その安定した運用を目指した。本開発で土台となったのは、物性研で実績を持って取り組まれてきた 3 次元スピン分解可能な高効率スピン分解 ARPES 装置と、新しいレーザーシステムとなる Yb: fiber レーザーの開発技術である。

1.2.2 Tr-SARPES 測定によるスピン偏極電子状態の研究

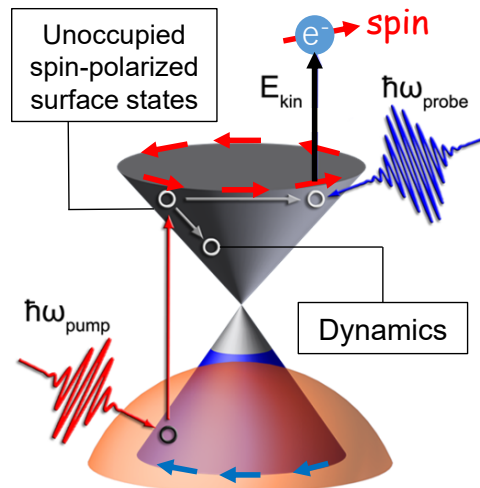


Figure 1.5: Sb_2Te_3 非占有トポロジカル表面状態を対象に行う Tr-SARPES 測定のイメージ。占有状態からポンプ光によって励起した電子のダイナミクスをプローブ光で測定しながら、非占有状態のスピン偏極電子状態について直接観測を行う。

開発した Tr-SARPES 装置を用いて、期待する光スピントロニクス研究が可能であるか検証することを目的とした。そのためには、非占有のスピン偏極電子状態が波数分解測定できることを示す必要がある。したがって、非占有にトポロジカル表面状態としてスピン偏極した電子状態の存在する Sb_2Te_3 [32] を対象に実験を行うことで、これまで観測例のなかった Sb_2Te_3 の非占有状態におけるスピ

ン偏極分散の初観測を実現し、光スピントロニクスにおいて重要なフェルミ準位近傍のスピン偏極電子状態の完全な解明を目指した。これは、今後の光スピントロニクス研究に向けての第一歩として、本装置が Tr-SARPES 測定において十分な測定効率を示すための実証実験でもある。

1.3 本論の構成

本博士論文は、7つの Chapter によって構成されている。Chapter 1 では序論として、研究の背景と本論の目的についての概要を述べた。続く Chapter 2, 3 では、本論で用いる固体・表面物性の基礎と実験手法の原理について述べる。量子状態の表記は主にブラケット記法 [33] に従っている。Chapter 4 では、博士課程で取り組んだ Tr-SARPES 装置の開発内容について述べる。装置開発では、高効率でかつ広い波数空間を観測可能なこれまでにない実験装置として、Tr-SARPES 装置の立ち上げに成功している。そして Chapter 5 では、開発した Tr-SARPES 装置を実際に用いて、 Sb_2Te_3 を対象に励起電子のダイナミクスおよび非占有状態のスピン偏極バンド構造の観測結果について考察する。 Sb_2Te_3 の非占有トポロジカル表面状態における波数依存したスピン分解観測は、今回が初めての実験結果となっている。最後に Chapter 6 にて博士論文全体の総括と将来展望を述べる。なお、Chapter 7 は付録として、本論の補足情報を記載している。

Chapter 2

基礎事項

2.1 固体・表面における電子状態

2.1.1 固体の電子状態

固体の特徴は、長距離にわたって離散的な並進対称性と回転対称性が存在することである。固体中のハミルトニアンは、運動エネルギーと、周期的に並ぶ原子から受けるポテンシャル、そして電子同士の多体相互作用によって定まる [34]。ここで並進対称性について議論すると、結晶中では並進対称ベクトル \mathbf{R} が定義でき、ある地点 \mathbf{r} から $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ に移っても物理系が変わらないことに着目できる。すなわち、ハミルトニアン $\hat{H}(\mathbf{r})$ は

$$\hat{H}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \hat{H}(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

に従う。ここから電子状態に一定の制限が与えられ、ブロッホ状態と呼ばれる固有状態が得られる。はじめに、ハミルトニアン $\hat{H}(\mathbf{r})$ に対してある並進対称操作 $\hat{T}(\mathbf{R})$ についての関係を考える。任意の量子状態 $|\varphi(\mathbf{r})\rangle$ を考えたときに、

$$\hat{T}(\mathbf{R})\hat{H}(\mathbf{r})|\varphi(\mathbf{r})\rangle = \hat{H}(\mathbf{r} + \mathbf{R})|\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R})\rangle = \hat{H}(\mathbf{r})|\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R})\rangle = \hat{H}(\mathbf{r})\hat{T}(\mathbf{R})|\varphi(\mathbf{r})\rangle \quad (2.2)$$

となることから、交換関係

$$[\hat{T}(\mathbf{R}), \hat{H}(\mathbf{r})] = 0 \quad (2.3)$$

が成立する。すなわち、 $\hat{T}(\mathbf{R})$ と $\hat{H}(\mathbf{r})$ の同時固有状態（ブロッホ状態） $|\psi_n(\mathbf{r})\rangle$ (n は主量子数) が存在し、それぞれの固有値を $c(\mathbf{R})$ 、 E_n とすると、

$$\hat{H}(\mathbf{r}) |\psi_n(\mathbf{r})\rangle = E_n |\psi_n(\mathbf{r})\rangle \quad (2.4)$$

$$\hat{T}(\mathbf{R}) |\psi_n(\mathbf{r})\rangle = |\psi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R})\rangle = c(\mathbf{R}) |\psi_n(\mathbf{r})\rangle \quad (2.5)$$

の関係が成り立つ。ここで、並進対称操作については、その可換性から

$$\hat{T}(\mathbf{R})\hat{T}(\mathbf{R}') = \hat{T}(\mathbf{R} + \mathbf{R}') \quad (2.6)$$

がなりたつので、 $c(\mathbf{R})c(\mathbf{R}') = c(\mathbf{R} + \mathbf{R}')$ から $c(\mathbf{R})$ は解析学的に指数・対数関数にしかなりえない。さらに、 \mathbf{R} を固体の基本ベクトルに分解して $\mathbf{R} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3$ (m_1, m_2, m_3 は整数) と書けば、 $w_j (j = 1, 2, 3)$ を任意の複素数として、

$$c(\mathbf{a}_j) = e^{2\pi i w_j}, \quad c(\mathbf{R}) = [c(\mathbf{a}_1)]^{m_1} [c(\mathbf{a}_2)]^{m_2} [c(\mathbf{a}_3)]^{m_3} = e^{2\pi i (m_1 w_1 + m_2 w_2 + m_3 w_3)} \quad (2.7)$$

がなりたつ。つまり w_j が新たな量子数として現れる。 w_j はより便利な量子数に再定義され、波数 (\mathbf{k}) と解釈される。波数は、逆格子基本ベクトル \mathbf{b}_i を $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ (δ_{ij} : クロネッカーのデルタ記号) から定義して、

$$\mathbf{k} := w_1\mathbf{b}_1 + w_2\mathbf{b}_2 + w_3\mathbf{b}_3 \quad (2.8)$$

と表される。すると、(2.5) 式は簡単に書くことができ、

$$\hat{T}(\mathbf{R}) |\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle = |\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})\rangle = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} |\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle \quad (2.9)$$

となる。これらの関係から、ブロッホ状態では波数 \mathbf{k} が良い量子数として現れ、さらに次のように書き表せることを計算から確かめることができる。

$$\langle \mathbf{r} | \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

このように、自由電子的な $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ から $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ によって変調された量子状態がブロッホ状態の一般的な描像である。ここで、(2.4) 式に波数を加えた

$$\hat{H}(\mathbf{r}) |\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle = E_n(\mathbf{k}) |\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle \quad (2.11)$$

から得られるブロッホ状態のエネルギー固有値 $E_n(\mathbf{k})$ について考えると、波数 \mathbf{k} の関数になっており、エネルギーバンドと呼ばれるエネルギー構造を形成する。エネルギーバンドからは、固体中電子の基本的な物性を知ることができる。

なお、これまで波数は実数か複素数であるかは指定してこなかった点に注意が必要である。波数 \mathbf{k} は、適当な境界条件から実数となることが証明できる。固体では表面（境界）の影響を受けないと仮定できるため、ある一つの境界条件を人為的に与えて示せば任意の（有界で連続的な）境界条件でも成立することが知られている。境界条件の一例として有用なのは、ボルン-フォン・カルマンの境界条件である。これは周期的な境界条件で、試料の端から端までの距離が格子定数に対して十分大きな整数 N_j 倍であるとしたときに、

$$|\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle = |\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j)\rangle = e^{2\pi i N_j w_j} |\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle \quad (2.12)$$

の周期境界条件を与える。ここで、(2.4) 式を用いた。上式の恒等式が成り立つために、 $e^{2\pi i N_j w_j} = 1$ となることから、 m_j を整数として、

$$w_j = \frac{m_j}{N_j}, \quad \mathbf{k} = \sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{N_j} \mathbf{b}_j \quad (2.13)$$

が成り立つため、波数 \mathbf{k} が実数となる。このように、大数法則から境界条件が鈍感になって、波数の実数性が規定される。なお、表面状態のような境界条件の量子性が反映される電子状態においては、波数が複素数にもなりえる（後述）。

ここで、より具体的にブロッホ関数について調べてみる。電子相関を考えなければ、固体中のハミルトニアンは運動エネルギー $\hat{\mathbf{p}}^2/2m$ ($\hat{\mathbf{p}}$ は運動量演算子、 m は質量) とポテンシャル $U(\mathbf{r})$ から

$$H(\mathbf{r}) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\mathbf{r}), \quad U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

と表せることに注意して、エネルギー固有状態 $E(\mathbf{k})$ について調べると、

$$\tilde{U}(\mathbf{K}) = \frac{1}{(V/N)} \int_V d^3\mathbf{r} [e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} U(\mathbf{r})], \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} \tilde{u}(\mathbf{k} - \mathbf{K}) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.15)$$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{K})^2 - E(\mathbf{k}) \right] \tilde{u}(\mathbf{k} - \mathbf{K}) + \sum_{\mathbf{K}'} \tilde{U}(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) \tilde{u}(\mathbf{k} - \mathbf{K}') = 0 \quad (2.16)$$

となることがフーリエ変換の性質とエネルギー固有値の関係から示せる。ここで、 $\mathbf{K} = \sum_{j=1}^3 m_j \mathbf{b}_j$ は逆格子ベクトルと呼ばれる。さらに簡単な電子模型として知られる弱い周期ポテンシャル近似を行うと、運動エネルギーのスケールに対してポテンシャルが十分小さいことから摂動論を適用できて、 $\mathbf{K} \neq \mathbf{0}$ について、

$$\tilde{u}(\mathbf{K}) = \frac{\tilde{U}(\mathbf{K}) \tilde{u}(\mathbf{0})}{E(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K})^2 - \tilde{U}(\mathbf{0})} + O(\tilde{U}^3) \quad (2.17)$$

が示せる。そして、特に低エネルギー側のバンドについて固有エネルギーを求めると、

$$E(\mathbf{k}) \cong \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \tilde{U}(\mathbf{0}) + \frac{\tilde{U}(\mathbf{K}) \tilde{U}(-\mathbf{K})}{E(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K})^2 - \tilde{U}(\mathbf{0})} + O(\tilde{U}^3) \quad (2.18)$$

が確かめられる。

実際にバンドに電子が埋め込まれていくことを考えると、電子はフェルミ粒子なので、電子状態はエネルギーバンドに対してスピン縮重を含めて単位胞あたり2個ずつ埋まっていく。固体中では中性になるように電子が埋まるため、あるバンドの途中か最後まで電子で満たされる。この時、バンドが完全に満たされ、次のバンドとの間にギャップがあるとき、絶縁体か半導体と呼ばれる。絶縁体と半導体の違いはエネルギーギャップの大きさで区別され、ギャップの小さいものが半導体で広いものが絶縁体と定性的に定義される。一方、金属の場合はバンドの途中まで電子が満たされて、そのエネルギー領域の上限であるフェルミ準位 E_F が形成される。特に、 $E(\mathbf{k}) = E_F$ となる \mathbf{k} の陰関数として描ける像はフェルミ面と呼ばれ、物質の基本的な伝導特性を決めている。

2.1.2 表面の電子状態

表面ではポテンシャルが固体内部と真空中で大きく異なる [35]。ここでは $z = 0$ 面に表面が存在する場合を考える。表面方向 $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_{\parallel}, z = \text{const.})$ には並進対称性が保たれているため、先の固体についての議論が2次元的に適用できる。したがって、表面の電子状態は (2.10) 式から、

$$\langle \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) \rangle = \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}) u_{\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z), \quad u_{\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}_{\parallel} + \mathbf{R}_{\parallel}, z) = u_{\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) \quad (2.19)$$

と書き表せる。 \mathbf{k}_{\parallel} は表面平行方向に定義される波数ベクトルである。表面で定義されるエネルギーバンドには、表面固有のバンドと固体内部由来のバンドで2種類存在する。まず、表面状態のエネルギー固有値 $E_n^{\text{surf.}}$ について、任意の実数 k_{\perp} をもつ

$$E_n^{\text{surf.}} = E_n(\mathbf{k}_{\parallel}, k_{\perp}) \text{ for } \forall k_{\perp} \in \mathcal{R} \quad (2.20)$$

が解として存在することがわかる。実際にバンド構造として描くと帯状になって、3次元バンドの射影域と呼ばれている (Figure 2.1 (b, c))。次に表面固有のバンドについて考える。今回は表面内の電子状態を考えており、大数極限の成立しない表面面直方向については固体のような境界条件が適用できないため、 k_{\perp} が実数である必要はない。すると、複素数の時には z 方向に指数関数的な増大・減衰を示す波動関数が存在することがわかる。固体中で増大する解は固体の固有状態に接続できるが、真空中では指数増大する解が存在しない点は注意が必要である。以上を踏まえて、 k_{\perp} が実数である場合も含めると、表面近傍の電子状態には以下の3つが存在することがわかる。

1. 固体中でバルク状態に接続し、真空中で減衰する波動関数
先に述べた、射影域にある電子状態に対応している。
2. 固体中でも真空中でも減衰しない波動関数
真空中から固体表面に入射して透過・反射している電子線に対応する。すなわち、真空準位にエネルギー固有値をもった、物質に束縛されない電子波である。
3. 固体中でも真空中でも減衰している波動関数
表面近傍に束縛された電子状態になり、表面状態と呼ばれる。固体中では減衰し、ほとんどすべての波数点において固体中の固有状態に接続しない。

したがって、固体電子のエネルギーバンドとは縮退しておらず、射影域の外にエネルギーバンドを形成する。

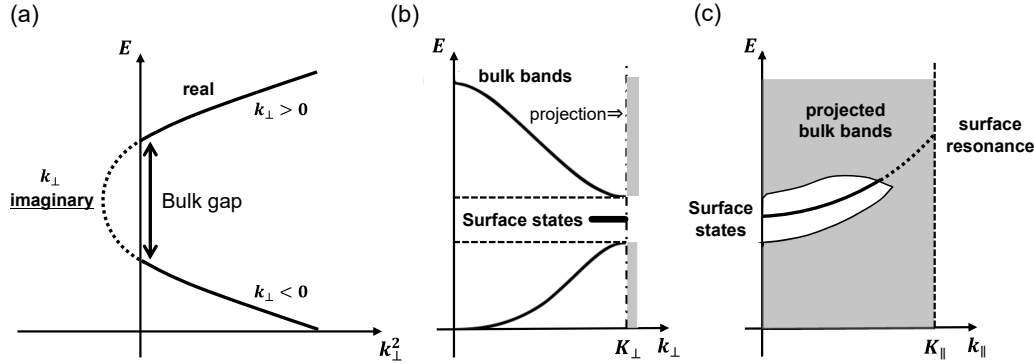


Figure 2.1: (a), (b) 表面状態では、バルクギャップ中において表面面直方向の波数から解析接続された複素数値を量子数にとる。そして、適切な接続条件から真空状態に接続される。(c) 表面面直方向の波数を積分したバンド構造を示している。バルクバンドからの射影状態とそのギャップ中に表面状態が現れる。また表面共鳴状態は、バルクバンドの射影域に表面状態が重なってしまうバンド構造に対して呼ばれる。表面共鳴状態では、バルク電子状態と干渉して固体中により遍歴した表面状態となる [36]。

3 番目の状態が表面状態として知られるが、実際に存在するためにはハミルトニアンを考慮した微視的機構が存在するはずである。古くから知られているのはタム状態 (Figure 2.2 (b)) [37] とショックレー状態 (Figure 2.2 (a)) [38] である。タム状態は表面近傍に特異な局在ポテンシャルが生じて、表面に電子が束縛された表面状態として形成される。シリコンやゲルマニウムといった共有結合半導体などで観察され、バルク状態とはハミルトニアン自体が乖離した状態である。バルクと異なる元素を表面に積層させた吸着状態 (Figure 2.2 (c)) でも、吸着種による特異なポテンシャルが表面状態を形成する。対してショックレー状態は、バルク状態の波数における複素数解への解析接続として現れ、固体と真空間の境界条件を考慮することで形成される表面状態であり、表面の特異なポテンシャル構造を必要としない。また、ショックレー状態の中でも 3 次元バンドとの混成が特に強く、射影領域中に表面状態が引き込まれた表面局在の小さい電子状態は、表面共鳴状態と呼ばれている (Figure 2.1 (c))。ショックレー状態に関しては、ラシュバ表面状態やトポロジカル表面状態と関連し、本論における電子状態の重要な起源となっていることから、以下に詳しく説明する。

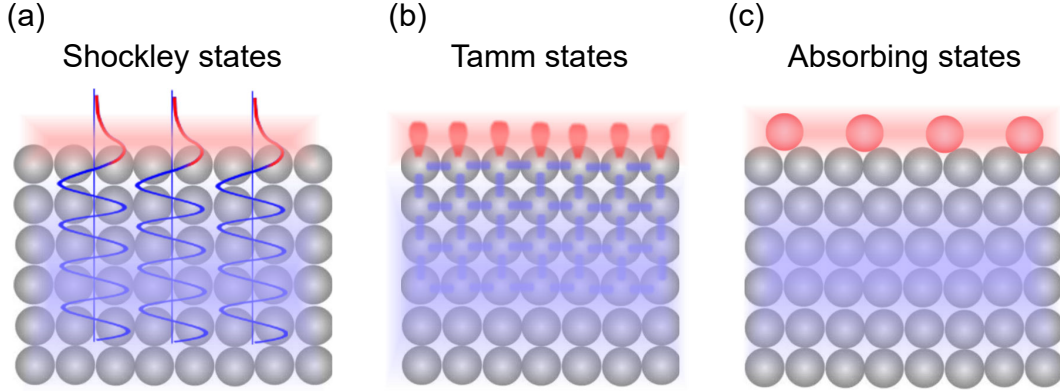


Figure 2.2: 表面状態として代表的な3つの電子状態 [39]。(a)はショックレー状態で、バルク状態から真空状態への接続条件から定義される [38]。(b)はタム状態で、バルクを構成する共有結合結晶のタンダリングボンドなど、表面特有のポテンシャル構造に起因して生じる [37]。(c)は吸着状態で、バルクとは異なる元素が表面に積層されることで生じる。バルク状態の原子層極限とも考えられるが、バルク界面との相関についても考慮する必要がある [40]。

ショックレー状態

特別な表面ポテンシャルを必要としない表面状態として、近接するエネルギー位置にあるバンド間の混成状態として形成されるのがショックレー状態である。ここでは、ショックレー状態を説明するために、簡単化した1次元モデルを用いる [41]。まず、固体内部 ($z < 0$) に周期ポテンシャル、そして表面 ($z = 0$) から真空 ($z > 0$) には階段型のポテンシャル障壁を与えた1次元系のモデルを考える。弱い周期ポテンシャルにおける電子状態は (2.15, 2.16, 2.17) 式で ($k_{\parallel} = 0$) を考えると、エネルギーの最も低いバンドギャップ近傍で (2.10) 式から

$$\psi^{\text{surf.}}(z) := \langle z | \psi_{k_{\perp}} \rangle = c_{-K} e^{-i(k_{\perp} - \frac{K_{\perp}}{2})z} + c_{+K} e^{-i(k_{\perp} + \frac{K_{\perp}}{2})z} \quad (2.21)$$

と表せる。ここで、 $K_{\perp}/2$ は1次元系ブリルアンゾーン端の波数 (π/a) に対応している。この時、(2.16) 式から

$$\begin{pmatrix} E - \tilde{U}(0) - \frac{\hbar^2}{2m} (k_{\perp} - K_{\perp})^2 & -\tilde{U}(K_{\perp}) \\ -\tilde{U}(-K_{\perp}) & E - \tilde{U}(0) - \frac{\hbar^2}{2m} (k_{\perp} + K_{\perp})^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{-K} \\ c_{+K} \end{pmatrix} = 0 \quad (2.22)$$

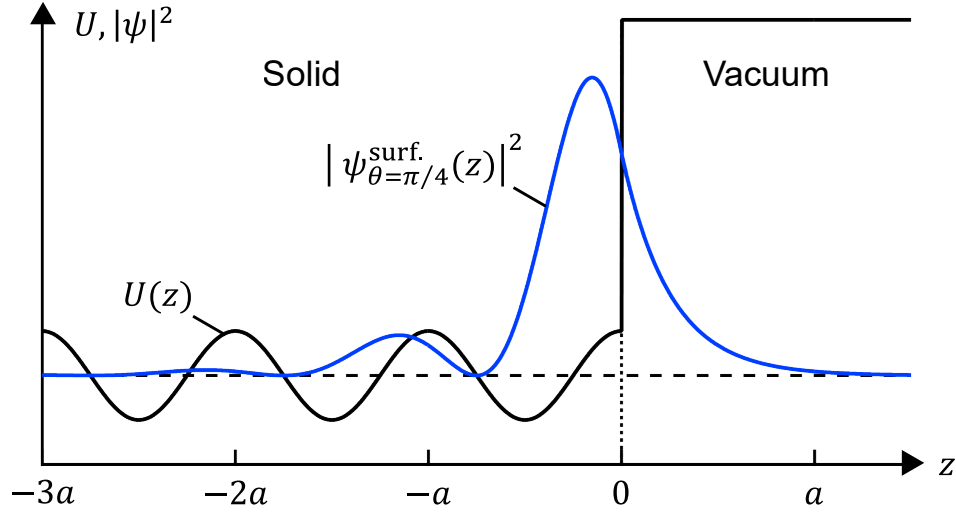


Figure 2.3: 表面近傍に仮定するポテンシャル構造とショックレー状態の状態密度。 $z < 0$ が固体内部の周期的なポテンシャル、 $z = 0$ に表面、そして $z > 0$ の領域では真空を想定して一定のポテンシャルを仮定している。ショックレー状態の状態密度は、本文中で定義する θ が $\pi/4$ の場合を描画した。

という永年方程式が得られる。そして、(2.22) 式から固有エネルギーを求めると、

$$E(k_{\perp}) \cong \tilde{U}(0) + E_0 \pm \sqrt{|\tilde{U}(K_{\perp})|^2 + \left(\frac{\hbar^2 K_{\perp}}{2m} k_{\perp}\right)^2}, \quad E_0 := \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{K_{\perp}}{2}\right)^2 \quad (2.23)$$

が得られる。なお、 $\tilde{U}(K_{\perp})$ は実数として得ることができる。ここで、固体中のエネルギーとは異なる領域

$$\tilde{U}(0) + E_0 - |\tilde{U}(K_{\perp})| < E < \tilde{U}(0) + E_0 + |\tilde{U}(K_{\perp})| \quad (2.24)$$

を考えることができる。このエネルギー領域では k_{\perp} が複素数になって、固体中では存在できない。ここで、表面では境界条件の量子性を反映して波数が実数をとらなくても良かったことを思い出すと、複素数解を表面状態として考えることが許される。複素数で解となりえるのは、2.1.2 節で議論した 3 番目の結晶内部に向かって減衰する波であり、 θ を実数パラメータとして導入すると、特に $\tilde{U}(K_{\perp}) < 0$ のとき、以下の波数 k_{\perp} が実数解からの解析接続として得ることができる。

$$k_{\perp} = -i \frac{K_{\perp} \tilde{U}(K_{\perp})}{4E_0} \sin \theta, \quad 0 < \theta < \pi \quad (2.25)$$

またこの時、永年方程式 (2.22) 式から $c_{-K}/c_{+K} = e^{i\theta}$ と計算できる。これらの結果から、表面状態の候補となるエネルギー固有値とその固有状態は、表面から固体内部 ($z \leq 0$) において次のように書ける。

$$E(k_{\perp}) = \tilde{U}(0) + E_0 - \left| \tilde{U}(K_{\perp}) \right| \cos \theta \quad (2.26)$$

$$\psi_{\theta}^{\text{surf.}}(z) = c_{-K} \exp\left(\frac{K \left| \tilde{U}(K_{\perp}) \right| \sin \theta}{4E_0} z\right) \left[\exp\left(+\frac{iK_{\perp}}{2} z\right) + e^{-i\theta} \exp\left(-\frac{iK_{\perp}}{2} z\right) \right] \quad (2.27)$$

この電子状態は、 $\theta = 0, \pi$ では $\tilde{U}(0) + E_0 - \left| \tilde{U}(K_{\perp}) \right|$, $\tilde{U}(0) + E_0 + \left| \tilde{U}(K_{\perp}) \right|$ に接続され、ブロッホ関数の複素領域への解析接続をバンドギャップ中に描くことができる (Figure 2.1 (a))。ただし、 θ は任意の値が取れるわけではなく、真空状態 ($z \geq 0$) には

$$\psi_E^{\text{vac.}}(z) = \exp\left(-\frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} z\right) \quad (2.28)$$

と接続されるような θ をとらなくてはならない。 $z = 0$ での接続には固有状態の対数微分を考えればよく、

$$\frac{1}{\psi_{\theta}^{\text{surf.}}(z=0)} \frac{d}{dz} \psi_{\theta}^{\text{surf.}}(z=0) = \frac{1}{\psi_E^{\text{vac.}}(z=0)} \frac{d}{dz} \psi_E^{\text{vac.}}(z=0) \quad (2.29)$$

$$\therefore \frac{K_{\perp}}{2} \tan \frac{\theta}{2} = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} \quad (2.30)$$

が条件になる。上式に該当するエネルギー E が定まれば、真空領域と結晶領域の境界である表面 $z = 0$ で滑らかに接続され、かつ結晶中で減衰するような表面状態が得られる。このような表面状態がショックレー状態と呼ばれる。

上記のような形成プロセスから推察されるように、ショックレー状態は近接する固体のエネルギーバンド間で混成状態として形成される。したがって、ギャップが小さいときには任意の混成が形成されやすく、ブロッホ状態から k_{\perp} の複素数解へ解析接続された表面状態が安定化しやすい。つまり、バンドギャップの小さい金属表面や半導体でショックレー状態は形成されやすいことを意味してい

る。さらに、スピン軌道相互作用までを考慮すると、特定の条件によってショックレー状態はラシュバ表面状態やトポロジカル表面状態へと分化していく（後述の 2.2.5, 2.2.6 節）。

2.1.3 表面分極と仕事関数

2.1.2 節で述べた表面状態が安定化することと関係して、固体表面には表面分極に由来した仕事関数が存在する [42]。特に Chapter 3 で後述する光電効果では仕事関数が重要になるため、以下に詳しく述べる。仕事関数は、固体から電子を一つ取り出すのに必要なエネルギー Φ として定義され、 N 個の電子を含む固体の基底エネルギーを $E(N)$ とすると、

$$\Phi := -E(N+1) + [E(N) + V(\infty)] = -\frac{\partial E}{\partial N} + V(\infty) = -\mu + V(\infty) \quad (2.31)$$

と表せる。ここで、 μ は化学ポテンシャル、 $V(\infty)$ は取り出した後の電子のポテンシャルエネルギーである。特にこの仕事関数は、電気陰性度と深い関係があることが知られている [43]。電気陰性度 χ は、元素 A,B 間の結合エネルギー $\Delta\epsilon_{AB}$ に対して、

$$\Delta\epsilon_{AB} =: 0.18 (\chi_A - \chi_B)^2 \quad (2.32)$$

から定義される (Pauling の定義 [44])。電気陰性度と仕事関数には強い正の相関があることが知られており、

$$\Phi = 2.3\chi + 0.34 \text{ (eV)} \quad (2.33)$$

の直線におおよそ分布している (Figure 2.4) [43, 45]。

しかし外れている元素もあり、電気陰性度だけでは固体の仕事関数は説明できない。仕事関数を定量的に議論することは一般の物質では難しく、特に分子表面などでは現在でも議論が続いているが、単体金属については次のジェリウム模型がうまく現象を説明できることが知られている [46]。ジェリウム模型では、Figure 2.5 (b) のように金属のイオンを平均化した階段関数型の正電荷分布 $\rho^+\theta(-z)$ と、それを中和する量の電子分布 $\rho^-(z)$ から形成されるモデルのことである。この模型のそもそもの背景は、陽子質量が電子質量の約 1840 倍と極端に大きいことが本質的で、量子力学的なトンネル現象によるしみ出し長さが質量 m

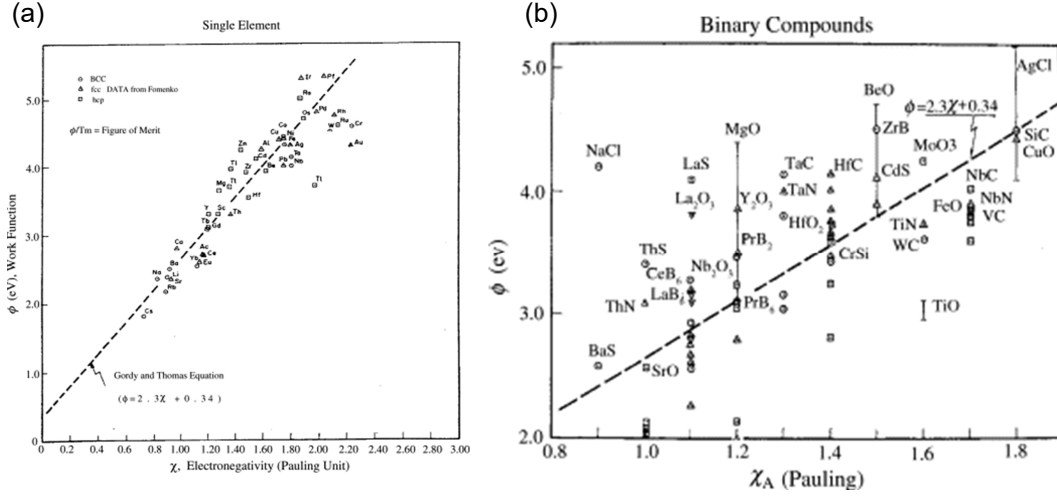


Figure 2.4: 仕事関数における電気陰性度の関係。およそ直線的な正の相関がある。(a) 金属単体では正の相関が強いが、(b) 2 元化合物になると相関が弱くなり、直線から外れた物質が多くなる [42]。

に対して $\sim 1/\sqrt{m}$ にスケールすることから、陽子は階段関数として近似でき、電子のゆらぎと真空へのしみ出しによって分極現象が生じていると考えることができる。電子分布の詳細には局所密度汎関数法による計算が必要で、Kohn と Lang によって行われた [46]。Figure 2.5 (b) はその計算結果の概略図であり、典型的には電子密度の表面からのしみ出しと、バルク方向に振動しながら収束して分布する。まず結晶内部でのポテンシャル $V(-\infty)$ を調べると、

$$V(-\infty) = V_{\text{exc.}}(\rho^-(\infty)) + \phi(-\infty) = V_{\text{exc.}}(\rho^+) + \phi(-\infty) \quad (2.34)$$

$$\phi(-\infty) = -4\pi \int_{-\infty}^{\infty} dz \{ z [\rho^-(z) - \rho^+\theta(-z)] \} + \phi(\infty) \quad (2.35)$$

となる。(2.34) 式第二項 $\phi(-\infty)$ が表面分極によって生じる静電ポテンシャル成分である。そして第一項の $V_{\text{exc.}}$ は、電子間相互作用によって生じるポテンシャル成分から密度汎関数法で定義されるような、1 電子あたりの交換相関エネルギーを $\varepsilon_{\text{exc.}}(\rho)$ としたときの

$$V_{\text{exc.}}(\rho) := \frac{d}{d\rho} \rho \varepsilon_{\text{exc.}}(\rho) \quad (2.36)$$

として定義される。これらの関係を用いて仕事関数 Φ について考えると、固体中 $z = -\infty$ から $z = +\infty$ に電子を取り出すときに必要かつ最小のエネルギーとして定

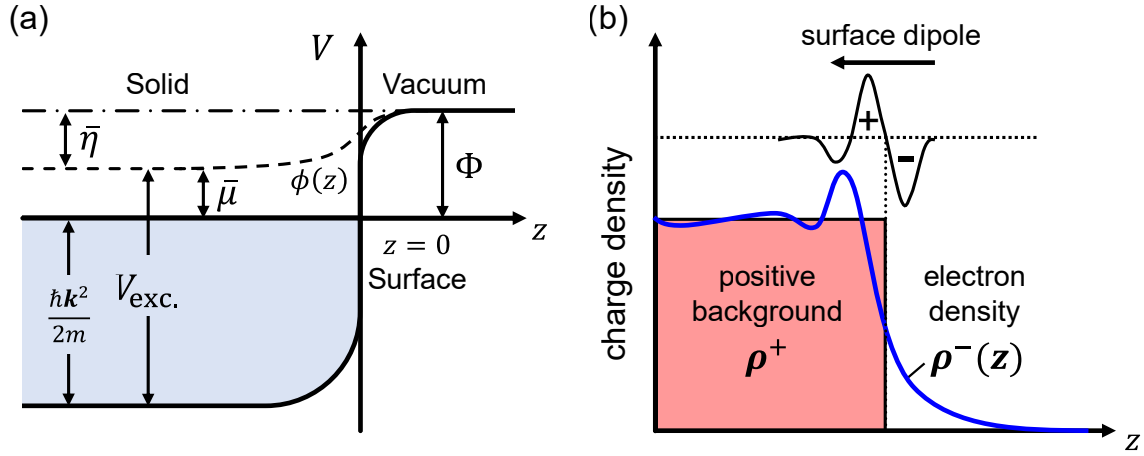


Figure 2.5: (a) 金属の仕事関数は、電子相関に由来するバルク項と表面状態に由来する表面分極によって構成される [42]。 (b) 表面分極の代表的なモデルであるジェリウム模型 [46]。

義されるので、Figure 2.5 (a) のようになって、

$$\Phi = \phi(\infty) - \left[V(-\infty) + \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \right] = \bar{\eta} + \bar{\mu} \quad (2.37)$$

$$\bar{\eta} := 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} dz \{ z [\rho^-(z) - \rho^+ \theta(-z)] \} \quad (2.38)$$

$$\bar{\mu} := V_{\text{exc.}}(\rho^+) + \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = V_{\text{exc.}}(\rho^+) + \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \rho^+ \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.39)$$

となる。ここで、自由電子金属のゾンマーフェルト模型を仮定したフェルミ波数 $k_F = (3\pi^2 \rho^+)^{1/3}$ [34] を用いている。 $\bar{\eta}$ は表面項と呼ばれる表面ダイポールによる効果で、 $\bar{\mu}$ はバルク項と呼ばれる交換相関エネルギーのポテンシャル成分からフェルミ準位の運動エネルギー成分を差し引いたバルク状態だけで決まる成分である。表面項とバルク項どちらが有効的に働いているかは物質によって異なる。Al, Mg などの典型金属では表面項で仕事関数が決まるが、アルカリ金属などの低密度金属においてはバルク項が仕事関数の主要成分となる [46]。また、単結晶表面においては表面方位による仕事関数の違いが生じる。これは表面の原子配列によって表面の電荷分布が変化するためである。例外もあるが、およそ面密度の大きい表面では電子のしみ出しが大きくなる傾向がある。このように、元素やその構

造による仕事関数の変化がよく知られている。

2.2 スピン軌道相互作用の物性

2.1.2 節に述べた表面状態では、電子のスピン成分について考慮しなかった。実際には、スピン軌道相互作用に起因してスピン分裂した電子状態が表面状態として実現している。近年ではバンド反転した電子軌道のパリティによって特徴づけられるトポロジカル物性も盛んに研究されており、本研究でも主要な研究材料となっている。そこで、次にスピンとスピン軌道相互作用、およびスピン偏極した表面状態の具体例について述べる。

2.2.1 スピン

電子は固体・液体・気体など、原子で構成される物質群の性質を決める重要なフェルミオン粒子で、スピン自由度を持つ。スピンは自転を量子化した固有値 $\pm\hbar/2$ の角運動量演算子と理解されている。そして、以下の交換関係に従うベクトル演算子 $\hat{S} := (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)$ がスピン演算子として、次の交換関係から定義される [47]

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z, \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y \quad (2.40)$$

$$|\hat{S}|^2 := \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2, \quad [|\hat{S}|^2, \hat{S}_x] = [|\hat{S}|^2, \hat{S}_y] = [|\hat{S}|^2, \hat{S}_z] = 0 \quad (2.41)$$

また、 $\hbar/2$ の定数倍を除いて定義される

$$\hat{S} =: \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}, \quad \boldsymbol{\sigma} = (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z) \quad (2.42)$$

はパウリ演算子と呼ばれ、計算に重宝する。 \hat{S} ($\boldsymbol{\sigma}$) の固有状態 $|\chi\rangle$ はスピノルとも呼ばれ、1 電子のスピン系では

$$\hat{S}_z|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle, \quad \hat{S}_z|\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle \quad (2.43)$$

の二つの量子状態で正規直交基底を作る。これらの直交基底は 2 次元の線形空間を構成するので、次の同値なベクトル・行列表現を導入することができ、計算す

るうえで有用である。

$$|\uparrow\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma} \equiv \left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right] \quad (2.44)$$

さらに、スピンに関するオブザーバブルな物理量としてスピン偏極度ベクトル \mathbf{P} を得ることができる。スピノルを含んだ量子状態 $|\varphi\rangle$ に対して、

$$\mathbf{P} := \frac{\langle \varphi | \hat{\sigma} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \quad (2.45)$$

と定義される [48]。

最後に、(2.40, 2.41) 式で定義されるスピンから以下の時間・空間反転操作についての主要な関係を導くことができ、以下に示す。

1. 空間反転操作 $\hat{\Pi}$ ($\hat{\Pi} f(\mathbf{r}) = f(-\mathbf{r})$)

$$\hat{\Pi} \hat{S} \hat{\Pi}^{-1} = \hat{S} \quad (2.46)$$

2. 時間反転操作 $\hat{\Theta}$ ($\hat{\Theta} g(t) = g(-t)$)

$$\hat{\Theta} \hat{S} \hat{\Theta}^{-1} = -\hat{S} \quad (2.47)$$

3. 実空間での回転操作、特に z 軸についての θ 回転操作 $\hat{D}_z(\theta) := \exp\left(-\frac{i\hat{S}_z\theta}{\hbar}\right)$

$$\hat{D}_z(\theta) \hat{S}_x \hat{D}_z^{-1}(\theta) = \hat{S}_x \cos \theta - \hat{S}_y \sin \theta, \quad \hat{D}_z(\theta) \hat{S}_y \hat{D}_z^{-1}(\theta) = \hat{S}_y \cos \theta + \hat{S}_x \sin \theta \quad (2.48)$$

スピンは単純な数値構造を持ちながらも、多体電子系では多様な物理現象を示す。物性物理においても電子の持つスピンの重要性は明らかにされてきた。磁性体では軌道角運動量のみで磁化の大きさが説明できず、電子スピンが磁性の主要な役割を担っている [49]。さらに近年ではトポロジを背景に分類されるトポロジカル物性が登場し、スピン・軌道相互作用に伴う特異な物性が注目されている。

2.2.2 スピン軌道相互作用

スピン軌道相互作用は相対論的シュレディンガー方程式における非相対論的極限から考えることができ [48, 50]、

$$H_{\text{SOC}} := \frac{\hbar}{4m_0c^2} \hat{\sigma} \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \nabla V) \quad (2.49)$$

という相互作用ハミルトニアンとして得られる。 $\hat{\sigma}$ はパウリ演算子で、 $\hat{\mathbf{p}}$ は運動量演算子、 V はポテンシャルである。なお、原子を対象に球対称ポテンシャル $V = e\phi(r)$ を考えたときには、

$$H_{\text{SOC}} = \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \quad \lambda = \frac{e}{2m_0c^2} \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} \quad (2.50)$$

となるので、 LS 結合と呼ばれることもある。 $\hat{\mathbf{L}} := \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ は電子の軌道角運動量で、 λ は結合定数と呼ばれる。スピン軌道相互作用がポテンシャル勾配に依存することから明らかなように、結晶自体の反転対称性の破れや表面・界面のようにマクロに平均化されたポテンシャル勾配が存在するときスピン軌道相互作用が働く。これは、対称性の破れと縮退の解けたスピン分裂バンドの微視的起源を与えており、結合定数 λ がそのエネルギースケールを決定している。相対論的効果として知られるスピン軌道相互作用は一般に meV ~ eV のスケールであるが、近年の精密測定技術の向上によって主要な物性として語られるようになった。

2.2.3 磁気異方性

磁気異方性は、磁化曲線を描いたときに小さな磁場でも磁化しやすい磁性のことで、ある結晶軸 a, b に対して、次の磁気異方性エネルギー $\Delta E_{\text{MA}}^{ab}$ によって定義される。

$$\Delta E_{\text{MA}}^{ab} := \int_a H dM - \int_b H dM \quad (2.51)$$

上式はマクロな定義だが、微視的には近接的なスピン軌道相互作用による結晶磁気異方性エネルギー K_{u} と古典的な磁気双極子相互作用による、磁性体形状に依存した形状磁気異方性エネルギー E_{SA} によってあらわすことができる [49]。

$$\Delta E_{\text{MA}}^{ab} = \Delta K_{\text{u}}^{ab} + \Delta E_{\text{SA}}^{ab} \quad (2.52)$$

$$K_u^a = \sum_x \frac{|\langle x | \hat{H}_{\text{SOC}} | a \rangle|^2}{E_x - E_a}, \quad \Delta K_u^{ab} = K_u^a - K_u^b \sim \frac{\lambda}{4\mu_B} (L_a - L_b) \quad (2.53)$$

$$E_{\text{SA}}^a = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \Psi_{\mu\nu} M_\mu M_\nu \left(\because M_\mu, M_\nu \perp a, \Psi_{\mu\nu} = \sum_{i,j} \iiint_V d^3x \left\{ \frac{\partial}{\partial x_{j\mu}} \frac{\partial}{\partial x_{j\nu}} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \right\} \right) \quad (2.54)$$

なお、 $|x\rangle$ は x 方向にスピンの向いているスピノル状態で、 ΔK_u^{ab} の最後の近似式は Bruno の関係 [51] を用いている。 L_x は x 方向の角運動量成分の物理量である。 M_μ は μ 番目原子位置の磁化で、 a 軸に垂直な方向になる向きを仮定している。また、 $x_{j\mu}$ は原子 j, μ 間の距離である。 E_{SA}^{ab} は特に薄膜の時、面内成分 $E_{\text{SA}}^{\parallel}$ に対する面直成分 E_{SA}^{\perp} の相対的な形状磁気異方性が、 $\Delta E_{\text{SA}}^{\perp\parallel} = -2\pi|M|^2$ となって、面内容易成分となる。この値は非常に大きくなり、多く結晶磁気異方性が小さい磁性薄膜は面内容易になる。薄膜磁性体でも面直磁気異方性を示す一例としては、 $L1_0$ 型金属化合物が存在する。特定の方向に原子層ごとに異なる元素が面内立方格子状に積み重なったこの物質群では、積み重なった面直方向に結晶場分裂を含んだ異方的なスピン軌道相互作用から、大きな結晶磁気異方性が生じて面直磁気異方性を示すことがいくつかの化合物で知られていた。筆者らは、特にレアメタルフリー材料である $L1_0$ -FeNi 材料の超薄膜を対象に研究を行い、窒素サーファクタント効果を利用することで品質の高い Fe/Ni 界面を作製することで、数原子層の超薄膜でも形状磁気異方性を凌駕する高い面直磁気異方性が発現した $L1_0$ -FeNi 磁性超薄膜を得ることに成功している [52, 53]。

2.2.4 反転対称性の破れた表面

2.1.2 節と同様に、 $z = 0$ 面で定義される表面の基底状態について考える。ここでは特に、時間反転対称性の保たれた非磁性体を対象にする。波数・スピンに依存したエネルギー固有値を $E(\mathbf{k}, S)$ として、まず非磁性体のハミルトニアンに関する時間反転対称性から、(2.46) 式より

$$E(\mathbf{k}, S) = E(-\mathbf{k}, -S) \quad (2.55)$$

が成立する。次に、表面では z 方向に反転対称性が破れているため、波数ベクトルが極性ベクトルであることと、(2.47) 式よりスピンの軸性ベクトルであること

から、

$$E(\mathbf{k}, S) \neq E(-\mathbf{k}, S) \quad (2.56)$$

になっていることに注意する。すなわち

$$E(\mathbf{k}, S) \neq E(\mathbf{k}, -S) \quad (2.57)$$

の関係がなりたつ。したがって、同じ波数でもスピンの縮退しない場合が許容される。実際に縮退しないためにはエネルギー分裂を及ぼす微視的な相互作用が必要だが、それこそがスピン軌道相互作用として知られており、バンドのスピンの縮退を解いてスピン偏極バンド構造を発現させる。そこから、ラシュバ状態やトポロジカル状態など、軌道とスピンの結合した電子状態が出現する。

2.2.5 ラシュバ表面状態

ラシュバ表面状態 [54] は金属などの表面や界面にみられる 2 次元的なスピン偏極電子状態で、先のショックレー状態のスピン分裂バンドに対して呼称される。2 次元の自由電子的なショックレー状態に対してスピン軌道相互作用を考慮し、その相互作用ハミルトニアンについて考える。固体の表面・界面にはポテンシャル勾配 ∇V が存在する。表面近傍ではポテンシャル勾配を定数として考えて、一様な垂直電場 $E = \nabla V = (0, 0, E_z) = \text{const.}$ と仮定する。すると、(2.49) 式について、

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{SOC}} &= \frac{\hbar}{4m_e c^2} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \mathbf{E}) = \frac{\hbar E_z}{4m_e c^2} (\hat{\sigma}_y \hat{p}_x - \hat{\sigma}_x \hat{p}_y) \\ &= \alpha_R (\hat{\sigma}_y \hat{p}_x - \hat{\sigma}_x \hat{p}_y) \end{aligned} \quad (2.58)$$

となることがわかる。 α_R はラシュバ・パラメータと呼ばれる定数である。ここで、表面電子系のハミルトニアンを考えると、

$$\hat{H}_{\text{surf.}} = \frac{\hbar (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2)}{2m_e} + \alpha_R (\hat{\sigma}_y \hat{p}_x - \hat{\sigma}_x \hat{p}_y) \quad (2.59)$$

となることがわかる。このとき、軌道成分の解は明らかに自由電子状態であることから、軌道成分について対角化した、次の有効ハミルトニアン $\hat{H}'_{\text{surf.}}(k)$ が考え

られる。

$$\hat{H}'_{\text{surf.}}(\mathbf{k}) := \int d^2\mathbf{r}' d^2\mathbf{r} |\mathbf{r}'\rangle \langle \mathbf{r}'| e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} \hat{H}_{\text{surf}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| = \frac{\hbar(k_x^2 + k_y^2)}{2m_e} + \alpha_R (\hat{\sigma}_y k_x - \hat{\sigma}_x k_y) \quad (2.60)$$

上式はパウリ行列のみで構成されるスピノル空間の有効ハミルトニアンとなっており、計算が簡単になる。そうして、固有エネルギーと固有状態は以下のように求められる [55]。

$$E_{\text{in}}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + \alpha_R |\mathbf{k}|, \quad |\psi_{\text{in}}(\mathbf{k})\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle + ie^{i\theta_k} |\downarrow\rangle) \otimes \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} |\mathbf{r}\rangle \quad (2.61)$$

$$E_{\text{out}}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \alpha_R |\mathbf{k}|, \quad |\psi_{\text{out}}(\mathbf{k})\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (ie^{-i\theta_k} |\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle) \otimes \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} |\mathbf{r}\rangle \quad (2.62)$$

したがって明らかなように、バンドが2つに分裂しており、それぞれが異なるスピノル成分を固有状態に持つとわかる。この時に (2.45) 式で定義されたスピン偏極度ベクトルは

$$\mathbf{P}_{\text{in}}(\theta_k) = \langle \psi_{\text{in}} | \boldsymbol{\sigma} | \psi_{\text{in}} \rangle = (-\sin \theta_k, \cos \theta_k, 0) \quad (2.63)$$

$$\mathbf{P}_{\text{out}}(\theta_k) = \langle \psi_{\text{out}} | \boldsymbol{\sigma} | \psi_{\text{out}} \rangle = (\sin \theta_k, -\cos \theta_k, 0) \quad (2.64)$$

と計算でき、スピン偏極ベクトルと合わせてバンド構造を描けば、Figure 2.6 のようになる。一つ注目したい波数点は $k = 0$ 点で、スピン縮退する。これは時間反転で Kramers 縮退する $k = 0$ でスピン分裂が起こらないことを起源としており、時間反転対称点 (TRIM) と呼ばれる。なお、上記の議論は自由電子系に適用される議論であり、固体表面では結晶の対称性を考慮する必要がある。ただし、 C_{3v}, C_{4v}, C_{6v} 対称性におけるスピン軌道相互作用の有効ハミルトニアンでは波数 \mathbf{k} に対する 1 次の近似で同様のハミルトニアンになるため [56]、特に自由電子的な金属表面では同様の議論が成立する。実際、Au(111) 表面などで上記のラシュバ表面状態の実現が確かめられている [57–64]。なお、ラシュバ・パラメータに

関して、固体表面では、

$$\alpha_R := \left\langle \psi_{\text{surf}} \left| \frac{1}{c^2} \frac{\partial V}{\partial z} \right| \psi_{\text{surf}} \right\rangle = \int dr \frac{1}{c^2} \frac{\partial V}{\partial z} |\psi_{\text{surf}}|^2 \quad (2.65)$$

となることに注意する必要がある。つまり、電子状態の表面近傍の非対称性が α_R の大小およびその正負に影響する。例えば Au(111) 表面状態では、元々のショックレー状態は $5s$ 軌道と $6p$ 軌道を主成分に構成されるものの、スピン軌道相互作用を考慮した α_R については、少量含まれる $5d$ 軌道成分の非対称性が大きなラッシュバ分裂の起源であることが理論計算から調べられている [65]。

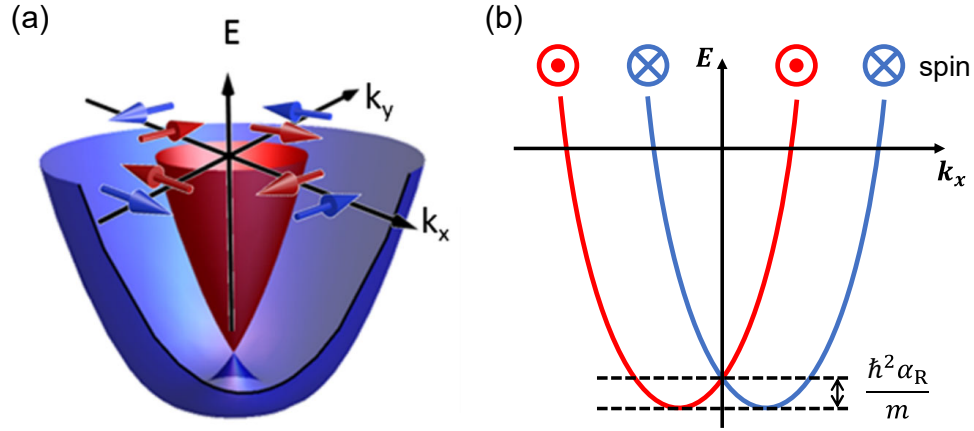


Figure 2.6: (a) ラッシュバ表面状態のスピン偏極バンド構造 [66]。 (b) k_x 方向の断面図。

2.2.6 トポロジカル表面状態

トポロジカル表面状態は、パリティの異なるバンド間のバンドギャップ中において、強いスピン軌道相互作用によって形成されるスピン偏極電子状態で、トポロジカル絶縁体に分類される半導体の表面状態として現れる。トポロジカル絶縁体は、スピン軌道相互作用によるハミルトニアン成分を有効磁場ととらえて、量子ホール効果からのアナロジーから理解されている [67]。トポロジカル絶縁体に分類される条件は Z_2 トポロジカル不変量から決まる。 Z_2 トポロジカル不変量は、時間反転対称点における伝導バンドと価電子バンドを一体にみたときのパリティ (+1 または -1) の積の指数 (0 または 1) で定義される。大雑把には、トポロジカル不変量が 0 のとき、すなわちパリティが全体として偶であれば Figure 2.7 (a) の自明なスピン偏極バンドが形成され、逆にトポロジカル不変量が 1、すなわ

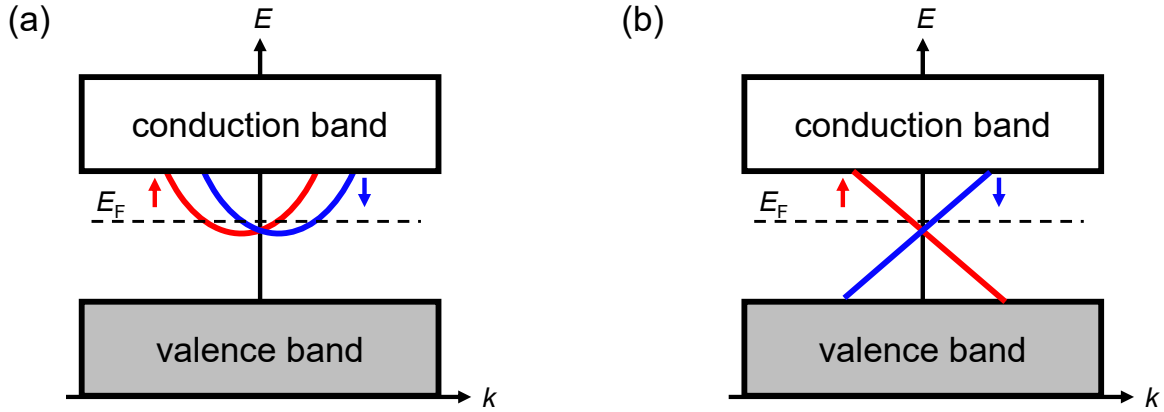


Figure 2.7: (a) トポロジカルに自明なスピン偏極電子状態で、伝導帯にのみスピン偏極した表面バンドが接続されている。(b) トポロジカルに非自明なスピン偏極電子状態で、 Z_2 トポロジカル不変量によって分類される。ここではトポロジカル絶縁体の表面に形成されるトポロジカル表面状態を想定しており、価電子帯から伝導帯にかけてスピン偏極した表面状態が接続される。

ちパリティが全体として奇であればトポロジカル絶縁体として分類され、Figure 2.7 (b) のスピン偏極バンドが表面状態として現れる。パリティが全体として奇になるためにはどこかの波数領域でバンド反転を起こす必要があり、トポロジカル絶縁体としての必要条件になっている。以上は大雑把な分類であって、実際にはトポロジカル物性には多彩な分類があり、パリティについてのより厳密な議論 [67, 68] が必要であるがその詳細は述べずに、Figure 2.7 (b) で示したトポロジカル絶縁体の表面で形成されるトポロジカル表面状態の具体系について述べる。トポロジカル表面状態の有効ハミルトニアンは、

$$H'_{\text{TI}}(k_x, k_y) = \hbar v_F (k_y \hat{s}_x - k_x \hat{s}_y) \quad (2.66)$$

のように表せることが知られている [67, 68]。 \hat{s}_x, \hat{s}_y は軌道とスピンの全角運動量で定義される角運動量演算子で、 v_F は電子のフェルミ速度である。この有効ハミルトニアンでは、Figure 2.7 (b) で示したようなディラックコーン型のスピン分裂バンドを形成する。さらにその軌道成分については、特に Bi_2Se_3 と Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 の場合、これらは波数 L 点ギャップにおける p 軌道成分のバンド反転からトポロジカル表面状態が形成されており、 p 軌道とスピノルの結合状態として考えることができる。先行研究から $\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ 摂動のモデルハミルトニアンが議論さ

れ、次の量子状態が計算されている [69, 70]。波数 \mathbf{k} についての 1 次摂動では

$$\begin{aligned} |\psi_{\text{up}}(\mathbf{k})\rangle &= \alpha(1 - \beta|\mathbf{k}|) |p_z\rangle \otimes |\uparrow_{\theta_k}\rangle - i\frac{\gamma}{\sqrt{2}}(1 - \delta|\mathbf{k}|) |p_r\rangle \otimes |\uparrow_{\theta_k}\rangle \\ &\quad + \frac{\gamma}{\sqrt{2}}(1 - \varepsilon|\mathbf{k}|) |p_t\rangle \otimes |\downarrow_{\theta_k}\rangle \end{aligned} \quad (2.67)$$

$$\begin{aligned} |\psi_{\text{dn}}(\mathbf{k})\rangle &= \alpha(1 - \beta|\mathbf{k}|) |p_z\rangle \otimes |\downarrow_{\theta_k}\rangle + i\frac{\gamma}{\sqrt{2}}(1 + \delta|\mathbf{k}|) |p_r\rangle \otimes |\downarrow_{\theta_k}\rangle \\ &\quad - \frac{\gamma}{\sqrt{2}}(1 + \varepsilon|\mathbf{k}|) |p_t\rangle \otimes |\uparrow_{\theta_k}\rangle \end{aligned} \quad (2.68)$$

となる。 $|\psi_{\text{up}}(\mathbf{k})\rangle, |\psi_{\text{dn}}(\mathbf{k})\rangle$ はそれぞれディラックコーン上側、下側の量子状態を意味している。 $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ は定数である。上式は 0 次摂動であればより簡単に書ける。

$$|\psi_{\text{up}}^{(0)}(\mathbf{k})\rangle = \sqrt{1-a} |p_z\rangle \otimes |\uparrow_{\theta_k}\rangle - i\sqrt{\frac{a}{2}} |p_r\rangle \otimes |\uparrow_{\theta_k}\rangle + \sqrt{\frac{a}{2}} |p_t\rangle \otimes |\downarrow_{\theta_k}\rangle \quad (2.69)$$

$$|\psi_{\text{dn}}^{(0)}(\mathbf{k})\rangle = \sqrt{1-a} |p_z\rangle \otimes |\downarrow_{\theta_k}\rangle + i\sqrt{\frac{a}{2}} |p_r\rangle \otimes |\downarrow_{\theta_k}\rangle - \sqrt{\frac{a}{2}} |p_t\rangle \otimes |\uparrow_{\theta_k}\rangle \quad (2.70)$$

a は実定数で、 $0 < a < 1$ を満たす。ここで、 $|\uparrow_{\theta_k}\rangle, |\downarrow_{\theta_k}\rangle$ は波数 k における右巻き・左巻きのスピノル成分、 $|p_{r,t}\rangle$ は $|p_{x,y,z}\rangle$ を $p_{x,y,z}$ 原子軌道として、

$$\begin{aligned} |\uparrow_{\theta_k}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (ie^{-i\theta_k} |\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle), \quad |\downarrow_{\theta_k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (-ie^{-i\theta_k} |\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle) \\ |p_r\rangle &= \cos \theta_k |p_x\rangle + \sin \theta_k |p_y\rangle, \quad |p_t\rangle = -\sin \theta_k |p_x\rangle + \cos \theta_k |p_y\rangle \end{aligned} \quad (2.71)$$

となっている。以下では簡単のために、波数 k についての 0 次摂動で考える。(2.45) 式からスピン偏極ベクトルを求めてみると、まず

$$\begin{aligned} \langle \uparrow_{\theta_k} | \sigma | \uparrow_{\theta_k} \rangle &= (-\sin \theta_k, \cos \theta_k, 0), \quad \langle \downarrow_{\theta_k} | \sigma | \downarrow_{\theta_k} \rangle = (\sin \theta_k, -\cos \theta_k, 0) \\ \langle p_a | p_a \rangle &= 1, \quad \langle p_a | p_b \rangle = 0 (a \neq b), \quad (a, b = x, y, z) \\ \langle p_r | p_r \rangle &= \langle p_t | p_t \rangle = 1, \quad \langle p_r | p_t \rangle = \langle p_t | p_r \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.72)$$

が成立することから、トポロジカル表面状態を構成する各軌道成分についてのスピン偏極度ベクトルが

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\text{up}}^{p_z} &= \langle p_z | \otimes \langle \uparrow_{\theta_k} | \boldsymbol{\sigma} | \uparrow_{\theta_k} \rangle \otimes | p_z \rangle = (\sin \theta_k, -\cos \theta_k, 0) = -\mathbf{P}_{\text{dn}}^{p_z} \\ \mathbf{P}_{\text{up}}^{p_r} &= \langle p_r | \otimes \langle \uparrow_{\theta_k} | \boldsymbol{\sigma} | \uparrow_{\theta_k} \rangle \otimes | p_r \rangle = (\sin \theta_k, -\cos \theta_k, 0) = -\mathbf{P}_{\text{dn}}^{p_r} \\ \mathbf{P}_{\text{up}}^{p_t} &= \langle p_t | \otimes \langle \uparrow_{\theta_k} | \boldsymbol{\sigma} | \uparrow_{\theta_k} \rangle \otimes | p_t \rangle = (-\sin \theta_k, \cos \theta_k, 0) = -\mathbf{P}_{\text{dn}}^{p_t} \end{aligned} \quad (2.73)$$

となる。つまり、軌道とスピンが互いにロックしており、Figure 2.8 (b), (c) のように軌道とスピンが波数空間上でヘリカルに回転して対応している。そして、総合したスピン偏極度は

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\text{up}} &= \langle \psi_{\text{up}}^{(0)} | \boldsymbol{\sigma} | \psi_{\text{up}}^{(0)} \rangle = (1-a)\mathbf{P}_{\text{up}}^{p_z} + \frac{a}{2}\mathbf{P}_{\text{up}}^{p_r} + \frac{a}{2}\mathbf{P}_{\text{up}}^{p_t} = ((1-a)\sin \theta_k, -\cos \theta_k, 0) \\ \mathbf{P}_{\text{dn}} &= \langle \psi_{\text{dn}}^{(0)} | \boldsymbol{\sigma} | \psi_{\text{dn}}^{(0)} \rangle = (1-a)\mathbf{P}_{\text{dn}}^{p_z} + \frac{a}{2}\mathbf{P}_{\text{dn}}^{p_r} + \frac{a}{2}\mathbf{P}_{\text{dn}}^{p_t} = (-(1-a)\sin \theta_k, \cos \theta_k, 0) \end{aligned} \quad (2.74)$$

となる。したがって、Figure 2.8 (a) と描けて、波数空間上にヘリカルなスピン構造を持つ電子状態と考えることができる。

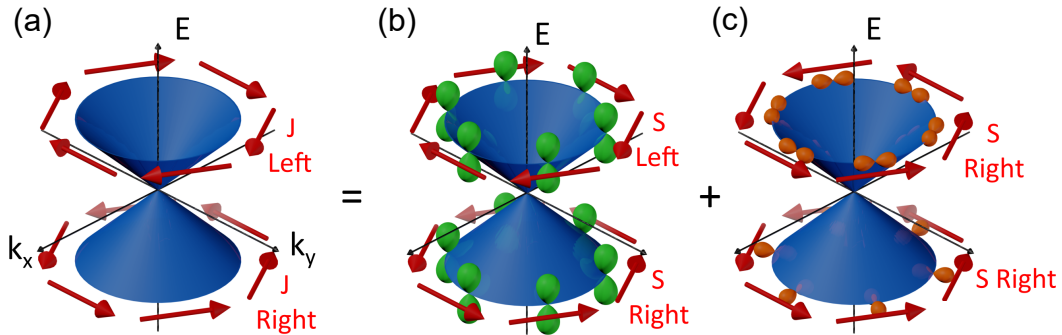


Figure 2.8: トポロジカル表面状態では、 p_z 軌道で構成される面直軌道および p_x, p_y 軌道で構成される 2 つの面内軌道それぞれに対して、波数空間上で異なるヘリシティを持ったスピンと結合している。そして、すべてを合計したスピン偏極度から左図のスピン偏極バンドが描かれる。図は [71] より引用。

2.3 光励起の理論

2.3.1 フェルミの黄金律

電子・光子相互作用 [72] について考える。ある電子系で、光励起によって電子状態が $|a\rangle$ から $|b\rangle$ へと光学遷移するとき、電子と光子場を含めた始状態を $|\Psi_i\rangle$ 、終状態を $|\Psi_f\rangle$ として、その量子状態と始・終状態のエネルギー固有値 E_i, E_f は

$$\begin{aligned} |\Psi_i\rangle &= |a\rangle |n_\omega\rangle, & E_i &= E_a + n_\omega \hbar \omega \\ |\Psi_f\rangle &= |b\rangle |n'_\omega\rangle, & E_f &= E_b + n'_\omega \hbar \omega \end{aligned} \quad (2.75)$$

と表せる。 $|n_\omega\rangle$ は光子場の量子状態で、 n_ω はその光子数に対応した量子数である。 E_a, E_b は電子系の始・終状態のエネルギーで、 $\hbar\omega$ は光子エネルギーある。今回は1光子吸収過程を考えて、 $n'_\omega = n_\omega - 1$ とする。そして遷移確率 I については、フェルミの黄金律近似で

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | \hat{\Delta} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i), \quad \hat{\Delta} := \frac{e}{2m} (\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}}) - e\phi + \frac{e^2}{2m} \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{A}} \quad (2.76)$$

となることが示せる [72, 73]。 $\phi, \hat{\mathbf{A}}$ はそれぞれ光のスカラーテンソルと量子化されたベクトルポテンシャルで、 $\hat{\mathbf{p}}$ は電子の運動量演算子である。ここでは、光励起の吸収過程のみを考慮し、光子の生成項は無視する。またクーロンゲージを議論し、 $\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} = 0$ とする。なお、 $\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{A}}$ は光子系の運動エネルギーに相当し、今回の議論では無視できる。したがって、 $\hat{\Delta} \cong \frac{e}{m} \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ とでき、

$$I \cong \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega) \quad (2.77)$$

が導かれる。さらに (2.77) 式のベクトルポテンシャルを電場成分に書き換える。量子化されたベクトルポテンシャルは、クーロンゲージ下において電場方向の単位ベクトル \mathbf{e} との間に

$$\hat{\mathbf{A}} \propto \mathbf{e} \left(\exp(i\mathbf{k}_{\text{ph}} \cdot \mathbf{r}) \hat{a}_\omega + \exp(-i\mathbf{k}_{\text{ph}} \cdot \mathbf{r}) \hat{a}_\omega^\dagger \right) \quad (2.78)$$

($a_\omega, a_\omega^\dagger$ はそれぞれ光の生成・消滅演算子) の関係がなりたつ [74]。 \mathbf{k}_{ph} は光の波数ベクトルである。したがって

$$I \propto |\langle b | \exp(i\mathbf{k}_{\text{ph}} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{p}} | a \rangle|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega) \quad (2.79)$$

が示せる。ここで、本論で用いる光エネルギーは $\hbar\omega \lesssim 10 \text{ eV}$ 程度で、このとき波長は $\gtrsim 10 \text{ \AA}$ となって一般の結晶の格子定数より十分大きいことから、 $\exp(i\mathbf{k}_{\text{ph}} \cdot \mathbf{r}) \simeq 1$ （双極子近似）と近似できて、

$$I \propto |\langle b | \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{p}} | a \rangle|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega) \quad (2.80)$$

となることがわかる。さらに、電子系のハミルトニアンが

$$\hat{H}_{\text{el}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(r) \quad (2.81)$$

と表せる場合（自由電子系や局在した原子軌道）に対しては、より簡単な関係式を得ることができる。まず、 $[\hat{H}_{\text{el}}, x_j]$ ($x_1, x_2, x_3 = x, y, z$) の交換関係を考えたとき、

$$[\hat{H}_{\text{el}}, x_j] = \frac{1}{2m} [\hat{p}_j^2, x_j] = \frac{1}{2m} (\hat{p}_j [\hat{p}_j, x_j] + [\hat{p}_j, x_j] \hat{p}_j) = -\frac{i\hbar}{m} \hat{p}_j \quad (2.82)$$

となることに着目する。運動量と位置の交換関係 $[\hat{p}_i, x_j] = i\hbar(i=j), 0(i \neq j)$ を用いた。すると、 $\mathbf{e} = e_1 \mathbf{e}_x + e_2 \mathbf{e}_y + e_3 \mathbf{e}_z$ ($|e_1|^2 + |e_2|^2 + |e_3|^2 = 1$) として、

$$\begin{aligned} \langle b | \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{p}} | a \rangle &= \sum_{j=1}^3 e_j \langle b | \hat{p}_j | a \rangle = \frac{im}{\hbar} \sum_{j=1}^3 e_j \langle b | [\hat{H}_{\text{el}}, x_j] | a \rangle = \frac{im}{\hbar} \sum_{j=1}^3 e_j \langle b | \hat{H}_{\text{el}} x_j - x_j \hat{H}_{\text{el}} | a \rangle \\ &= \frac{im}{\hbar} \sum_{j=1}^3 e_j \langle b | E_b x_j - x_j E_a | a \rangle = \frac{im}{\hbar} (E_b - E_a) \langle b | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | a \rangle \end{aligned} \quad (2.83)$$

が確かめられることから、(2.80) 式は

$$I \propto |\langle b | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | a \rangle|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega) \quad (2.84)$$

に変形できる。上式は、光励起における軌道選択性を議論するうえで重要になる。

2.3.2 光励起の軌道選択則

ここでは、光の偏光に依存した励起の選択則を説明する。 $\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}$ について計算すると、まず、位置演算子 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ に対して、球面調和関数 $Y_1^{0,\pm 1}$ は

$$Y_1^0 = \frac{Z}{|\mathbf{r}|}, \quad Y_1^{\pm 1} = \frac{x \pm iy}{|\mathbf{r}|} \quad (2.85)$$

と表すことができ、[75] から

$$\mathbf{e} \cdot \mathbf{r} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} |\mathbf{r}| [E_{\parallel} (-\sin \theta H_z + \cos \theta H_{\parallel}(\varphi)) + E_{\perp} H_{\perp}(\varphi)] \quad (2.86)$$

$$H_z = Y_1^0, \quad H_{\parallel}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{i\varphi} Y_1^{-1} + e^{-i\varphi} Y_1^1), \quad H_{\perp}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{i\varphi} Y_1^{-1} - e^{-i\varphi} Y_1^1) \quad (2.87)$$

と計算できる。 θ, φ は光の進行方向を示す角度で、Figure 2.9 (a) のように設定さ

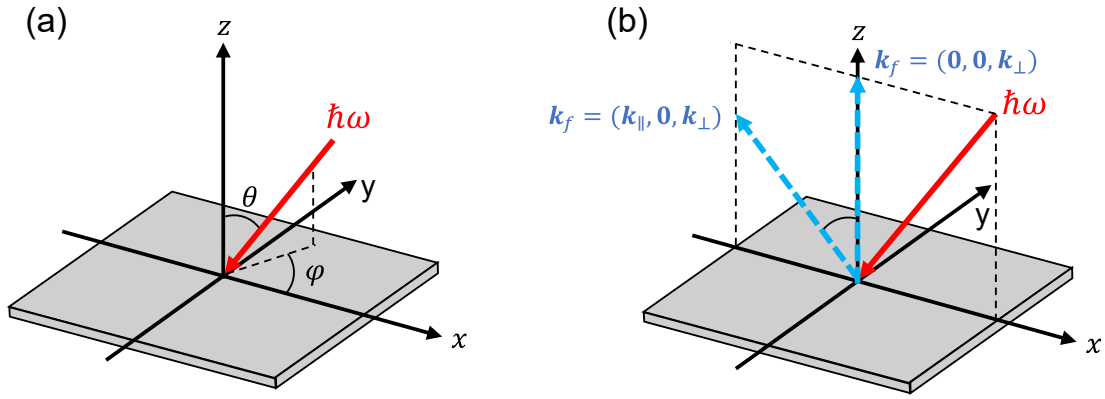


Figure 2.9: 本論中で議論している光学配置。(a) 原子軌道間の遷移、(b) 原子軌道から自由電子状態への励起 (光と自由電子の波数ベクトルはすべて $y = 0$ 面内)。

れている。電場成分については、直線偏光の s, p 偏光および右 (R)・左 (L) 回り円偏光のとき、

$$\begin{aligned} (E_{\parallel}^s, E_{\perp}^s) &= (0, 1), & (E_{\parallel}^p, E_{\perp}^p) &= (1, 0) \\ (E_{\parallel}^R, E_{\perp}^R) &= (i, 1)/\sqrt{2}, & (E_{\parallel}^L, E_{\perp}^L) &= (-i, 1)/\sqrt{2} \end{aligned} \quad (2.88)$$

である。ここで、遷移行列 $\langle b | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | a \rangle$ から光励起における軌道選択側について考える。特に原子軌道 $|n, l, m\rangle$ (n, l, m はそれぞれ主量子数、軌道量子数、磁気量子

数) を対象に、 $|a\rangle = |n, l, m\rangle, |b\rangle = |n', l', m'\rangle$ 間の光学遷移を考える。各偏光について、簡単のために円偏光では $\theta = 0$ (垂直入射)、直線偏光では $\varphi = 0$ の場合を考えると、

1. 右巻き (R) 円偏光

$$\langle b | e^R \cdot \mathbf{r} | a \rangle \propto \langle n', l', m' | Y_1^1 | n, l, m \rangle = \begin{cases} \neq 0 & (l' = l \pm 1, m' = m + 1) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (2.89)$$

2. 左巻き (L) 円偏光

$$\langle b | e^L \cdot \mathbf{r} | a \rangle \propto \langle n', l', m' | Y_1^{-1} | n, l, m \rangle = \begin{cases} \neq 0 & (l' = l \pm 1, m' = m - 1) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (2.90)$$

3. 直線 s 偏光

$$\begin{aligned} \langle b | e^s \cdot \mathbf{r} | a \rangle &\propto \langle b | y | a \rangle \propto \langle n', l', m' | Y_1^{-1} - Y_1^1 | n, l, m \rangle \\ &= \begin{cases} \neq 0 & (l' = l \pm 1, m' = m \pm 1) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \end{aligned} \quad (2.91)$$

4. 直線 p 偏光

$$\begin{aligned} \langle b | e^p \cdot \mathbf{r} | a \rangle &\propto \langle b | -z \sin \theta + x \cos \theta | a \rangle \\ &\propto \langle n', l', m' | \cos \theta Y_1^0 + \sin \theta (Y_1^{-1} + Y_1^1) | n, l, m \rangle \\ &= \begin{cases} \neq 0 & (l' = l \pm 1, m' = m \pm 1, m) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \xrightarrow{\theta=\pi/2} \begin{cases} \neq 0 & (l' = l \pm 1, m' = m) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \end{aligned} \quad (2.92)$$

が計算でき、始状態に対して光の偏光状態によって終状態の励起先が決まる。

次に、特に直線偏光励起における、終状態が自由電子状態

$$|f\rangle := \int d^3\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}} |\mathbf{r}\rangle \quad (2.93)$$

の場合を考える。これは光電効果を考える上で重要になる。ここでは、 $z = 0$ 面に表面を構成する固体電子 $|a\rangle$ からの自由電子励起を考える。原子軌道 $|a\rangle = |n, l, m\rangle$ を対象に考えて、固体のミラー面は $y = 0$ 面とし、ミラー面内の自由電子励起に限定して議論する。また、 $y = 0$ 面と $x = 0$ 面でのミラー反転操作をそれぞれ

$\hat{\Pi}_y, \hat{\Pi}_x$ ($\hat{\Pi}_y|y\rangle = -|y\rangle, \hat{\Pi}_x|x\rangle = -|x\rangle$) と定義する。ミラー反転操作の固有値はパリティと呼ばれる。ここで、自由電子状態のミラー対称性は (2.93) 式から次の 2 つの場合に大別できることがわかる。

1. $\mathbf{k}_f = (0, 0, k_\perp)$ の場合

$$|f(0, 0, k_\perp)\rangle = \int dz e^{ik_\perp z} |z\rangle \int dx dy |x\rangle |y\rangle, \quad \hat{\Pi}_y |f\rangle = \hat{\Pi}_x |f\rangle = |f\rangle \quad (2.94)$$

2. $\mathbf{k}_f = (k_\parallel, 0, k_\perp)$ の場合

$$|f(k_\parallel, 0, k_\perp)\rangle = \int dz e^{ik_\perp z} |z\rangle \int dx e^{ik_\parallel x} |x\rangle \int dy |y\rangle, \quad \hat{\Pi}_y |f\rangle = |f\rangle \quad (2.95)$$

このように、終状態は \mathbf{k}_f 方向に応じてそのパリティが異なり、応じて $\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | a \rangle$ の結果が異なってくる。光励起の条件は

$$\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | a \rangle = \int d\mathbf{r} \psi_f^*(x, y, z) (e_1 x + e_2 y + e_3 z) \psi_a(x, y, z), \quad \psi_{a,f}(x, y, z) := \langle \mathbf{r} | a, f \rangle \quad (2.96)$$

の積分値がゼロにならないことである。各 x, y, z 成分について、原子軌道の選択則をみると、例えば d_{xz} 軌道 (Figure 2.10) について、

$$\hat{\Pi}_x |d_{xz}\rangle = -|d_{xz}\rangle, \quad \hat{\Pi}_y |d_{xz}\rangle = +|d_{xz}\rangle \quad (2.97)$$

となることから、(2.96) 式を考えたときに、

1. $\mathbf{k}_f = (0, 0, k_\perp)$ の場合

$$\langle f | x | d_{xz} \rangle \neq 0, \quad \langle f | y | d_{xz} \rangle = \langle f | z | d_{xz} \rangle = 0 \quad (2.98)$$

2. $\mathbf{k}_f = (k_\parallel, 0, k_\perp)$ の場合

$$\langle f | x | d_{xz} \rangle \neq 0, \quad \langle f | z | d_{xz} \rangle \neq 0, \quad \langle f | y | d_{xz} \rangle = 0 \quad (2.99)$$

がパリティ対称性から計算できる。他の s, p, d 軌道成分についても Table 2.1 にまとめた。このように、自由電子励起は直線偏光制御から軌道選択的に行うことができる。

Table 2.1: 直線偏光の各方向成分について、自由電子励起が禁制でない s, p, d 軌道成分をまとめた。物質のミラー面は $y = 0$ 面内にあると仮定している。

Polarization	$\mathbf{k}_f = (0, 0, k_\perp)$	$\mathbf{k}_f = (k_\parallel, 0, k_\perp)$
x	p_x, d_{xz}	$s, p_x, p_z, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$
y	p_y, d_{yz}	p_y, d_{yz}, d_{xy}
z	s, p_z, d_{z^2}	$s, p_x, p_z, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xz}$

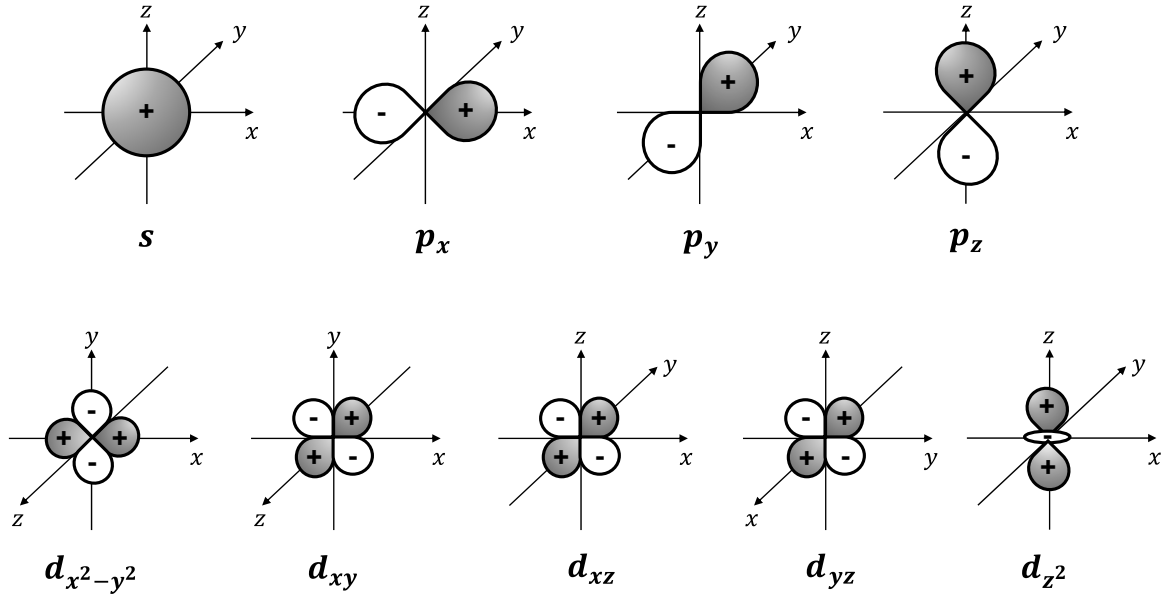


Figure 2.10: 議論している s, p, d 軌道成分について、位相の正負と共に描いた。

Chapter 3

実験手法の原理

3.1 光電子分光

3.1.1 光電効果と3段階モデル

本博士論文では光電子分光によって電子状態の観測を行っており、光電効果がその原理になる。表面に紫外線等を照射した際に、光子を吸収して真空準位以上に励起されると光電効果が起こる [76, 77]。この時に放出される電子は光電子と呼ばれる。基底状態 $|\Psi_i(E_i, \mathbf{k}_i)\rangle$ の占有電子が光電効果によって真空状態 $|\Psi_f(E_f, \mathbf{k}_f)\rangle$ に至るためには、2.1.3 節で議論した仕事関数 Φ を越えなければならない。つまり、 E_f に関するエネルギー保存則から、次の必要条件を満たさなければならない。

$$E_f = E_i + \hbar\omega - \Phi > 0 \quad (3.1)$$

光電子分光では、放出される光電子強度のエネルギー分布や角度分布、そして照射する光の波長や偏光による違いを調べることで、固体内部および表面の電子・スピン状態についての情報を得ることができる [78]。光電子の強度分布 $I(\mathbf{k}_f, E_f)$ は次のように表現される。

$$I(\mathbf{k}_f, E_f) = M(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f, E_i, E_f) f(E_i, T) \Omega(E_f, E_i) \quad (3.2)$$

$M(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f, E_i, E_f)$ は双極子遷移に伴う遷移行列要素で、フェルミの黄金律に従う 1 光子励起では (2.80) 式から得られるように

$$M(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f, E_i, E_f) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_f(\mathbf{k}_f, E_f) | \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \Psi_a(\mathbf{k}_i, E_i) \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.3)$$

となる。 $f(E_i, T)$ は有限温度 T のフェルミ統計に従うフェルミ・ディラック関数で、

$$f(E_i, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_i - E_F}{k_B T}\right)} \quad (3.4)$$

と表せる。 k_B はボルツマン定数で、 E_F はフェルミエネルギーである。そして、 $\Omega(E_f, E_i)$ は 1 粒子遅延グリーン関数 $G(E_f, E_i)$ から得られるスペクトル関数で、自己相関エネルギーを Γ とすると、

$$\Omega(E_f, E_i) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G(E_f, E_i) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{[E_f - (E_i + \hbar\omega - \Phi)]^2 - \Gamma^2} \quad (3.5)$$

が計算できる [72]。 $\Omega(E_f, E_i)$ は準粒子効果や散乱過程による Γ のスペクトル広がりを含んでいる。ここで注意したいことは、(3.3) 式で議論した光遷移後の光電子状態というのは、Figure 3.1 の 1 段階モデルで示しているように固体中から真空状態へのしみ出しを含んでいるということである。これは LEED (低速電子線) 状態と呼ばれ [79, 80]、真空に励起した自由電子状態と固体中の電子状態の混合状態になっている。LEED 状態をすべて量子力学的に考慮した光電子放出の議論が 1 段階モデルと呼ばれる [81]。1 段階モデルでは、光電子スペクトルの完全な情報を得ることができるが、とくに $M(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f, E_i, E_f)$ の物理的な意味がはっきりしておらず、測定した光電子分布の解釈が困難である。そこで、次の 3 段階モデルによる解釈が頻繁に用いられる。

光電子放出における 3 段階モデルでは、次の 3 つの段階にわけて考察する [81]。

1. 光吸収による固体内部での電子励起 $P(\mathbf{k}_i, E_i, \hbar\omega)$
2. 励起電子の固体内部から表面への移動 $T(\mathbf{k}_i, E_f, \hbar\omega)$
3. 表面から真空への放出 $D(E_f)$

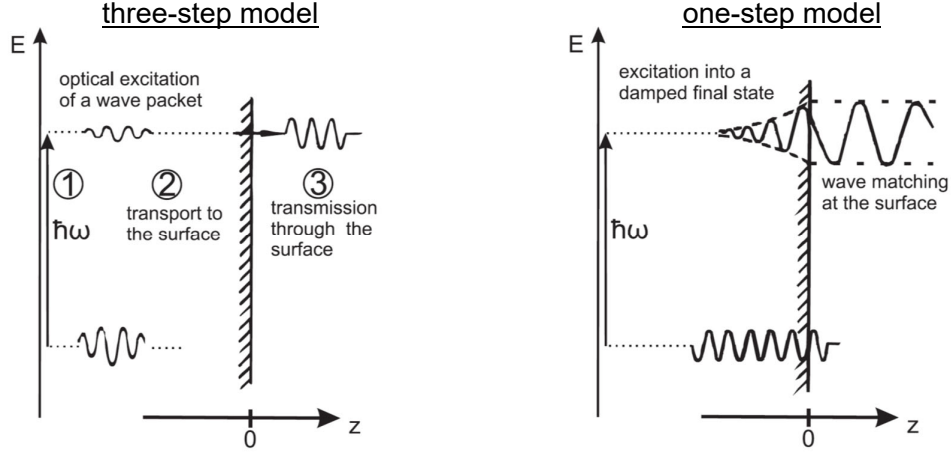


Figure 3.1: 光電子放出の3段階モデルと1段階モデル [81]。

以上3つの効果によって、 $M(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f, E_i, E_f)$ が次のように与えられると仮定する。

$$M(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f, E_i, E_f) = \int d^3\mathbf{k} P(\mathbf{k}_i, E_i, \hbar\omega) T(\mathbf{k}_f, E_f, \hbar\omega) D(E_f) \quad (3.6)$$

波数空間で積分されているが、 $P(\mathbf{k}_i, E_i, \hbar\omega)$, $T(\mathbf{k}_f, E_f, \hbar\omega)$ の過程で波数選択性が生じ、基底状態の情報 (\mathbf{k}_i, E_i) を得ることができる。それぞれの詳細について以下に述べていく。

1. 光吸収による固体内部での電子励起 $P(\mathbf{k}_i, E_i, \hbar\omega)$

占有電子状態 $\Psi_a(\mathbf{k}_i, E_i)$ から非占有状態 $\Psi_b(\mathbf{k}_i, E_j)$ への遷移確率として考え、またエネルギー保存則から、

$$P(\mathbf{k}_f, E_f, \hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_b(\mathbf{k}_i, E_j) | \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \Psi_a(\mathbf{k}_i, E_i) \rangle|^2 \delta(E_j - E_i - \hbar\omega) \quad (3.7)$$

となる。また、光の運動量は電子の運動量に比べて十分小さいので、この遷移過程で波数は基底状態の値から変化しない（直接遷移）。

2. 励起電子の固体内部から表面への移動 $T(\mathbf{k}_i, E_f, \hbar\omega)$

固体中で生じた電子励起の後、表面に移動する際には減衰過程が含まれる。平均自由行程を $l(E_j)$ 、光の減衰距離を $\alpha(\hbar\omega)$ と仮定すると、光励起した領域から表面まで非弾性散乱を受けずにたどり着く確率は、

$$T(\mathbf{k}_j, E_j, \hbar\omega) = \frac{l(E_j)}{\alpha(\hbar\omega) + l(E_j)} \quad (3.8)$$

と表せる。特に、平均自由行程の運動エネルギー依存性は重要である。 $l(E)$ は 10 ~ 200 eV 程度までの領域で 10 Å 程度未満となっており、この範囲の光電子分光は表面敏感な測定になる (Figure 3.2)。なお他の効果として、固体中の光電子伝搬中における周期的な結晶構造から生じる光電子の干渉効果が発生する場合もあるが、例外的な現象のためここでは無視している。

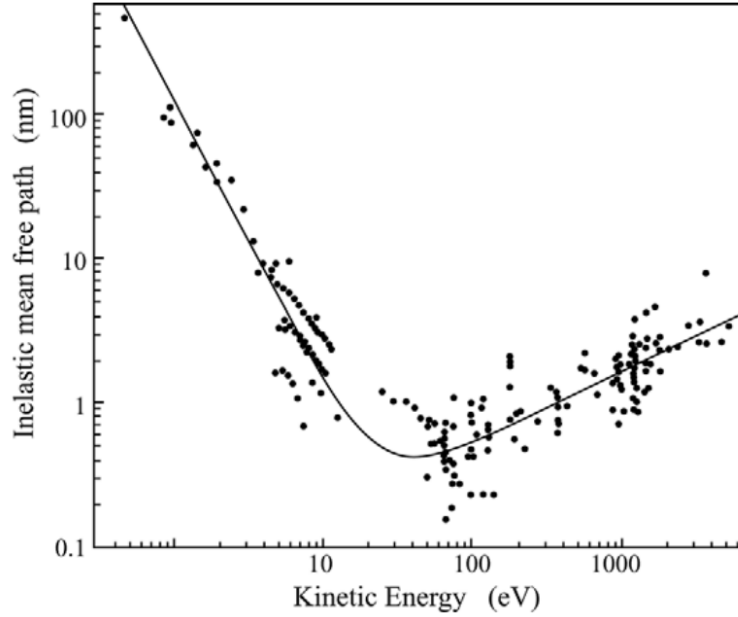


Figure 3.2: 固体中電子線の運動エネルギーに対する平均自由行程の関係。真空紫外領域とされる 10 - 200 eV の光では、固体表面より 10 Å 程度未満の深さから放出された光電子がほとんどで、測定は表面敏感になる。図は [81] から引用しており、平均自由行程のデータは [82] が使用されている。

3. 表面からの真空への放出 $D(E_f)$

表面から電子が放出されるときは表面ダイポールによる仕事関数の効果を受けるが、この時表面平行方向には仕事がないことに着目できる。よって、表面平行方向に関しては運動量が保存し、逆格子ベクトル K_{\parallel} の不定性を含めて、

$$\mathbf{k}_{f\parallel} = \mathbf{k}_{i\parallel} + \mathbf{K}_{\parallel}, \quad \mathbf{k}_{f,i} =: (\mathbf{k}_{f,i\parallel}, \mathbf{k}_{f,i\perp}), \quad \mathbf{K} =: (\mathbf{K}_{\parallel}, \mathbf{K}_{\perp}) \quad (3.9)$$

となることがわかる。そして、仕事関数を含んだエネルギー保存則から、真

空領域の電子エネルギーについても、以下の等号関係

$$E_f = E_j - \Phi \quad (3.10)$$

が成り立つ。さらに、励起電子の放出条件は

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_{f\perp}^2 = E_f \cos^2 \theta > \Phi + E_F \quad (3.11)$$

と表せて、 $D(E)$ の大きさは、上式を満たすような立体角内の存在確率と、表面から真空状態への透過率 β の積になる。したがって、

$$\bullet E > E_F + \Phi$$

$$D(E_f) = \frac{\beta}{2} \left(1 - \sqrt{\frac{E_F + \Phi}{E_f}} \right) \delta(k_{f\parallel} - k_{i\parallel} - K_{\parallel}) \delta(E_f - E_j + \Phi) \quad (3.12)$$

$$\bullet E < E_F + \Phi$$

$$D(E_f) = 0 \quad (3.13)$$

となる。ただし、 $D(E)$ のエネルギー依存性は、多くの場合には無視できる効果である。通常の光電子分光では、 E_F 近傍あるいは一つのバンド分散が占める比較的小さなエネルギー領域 ~ 1 eV に着目するため、 $D(E)$ はほとんど定数と思ってよい。

以上を踏まえて (3.6) 式を考えると、 k_i, k_f, E_i, E_f の間で

$$k_{f\parallel} = k_{i\parallel} + K_{\parallel}, \quad E_f = \hbar\omega - \Phi - E_i \quad (3.14)$$

の関係式が得られることを考慮して、

$$\begin{aligned} M(k_i, k_f, E_i, E_f) &= M(k_{f\parallel}, k_{f\perp}, E_f) \\ &= \sum_{i,j,K} \int d^3k \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_b(k_i, E_j) | \hat{A} \cdot \hat{p} | \Psi_a(k_i, E_i) \rangle \right|^2 T(k_j, E_j, \hbar\omega) D(E_f) \\ &\quad \times \delta(E_j - E_i - \hbar\omega) \delta(k_{f\parallel} - k_{i\parallel} - K_{\parallel}) \delta(E_f - E_i + \Phi) \end{aligned} \quad (3.15)$$

となる。したがって、基底状態における表面平行方向の波数とそのエネルギー分

散が光電子の情報として引き継がれるため、光電子のエネルギー・角度分布から、基底状態におけるバンド分散の情報が得られると解釈できることになる。この結論が角度分解光電子分光（ARPES）の原理になっている。

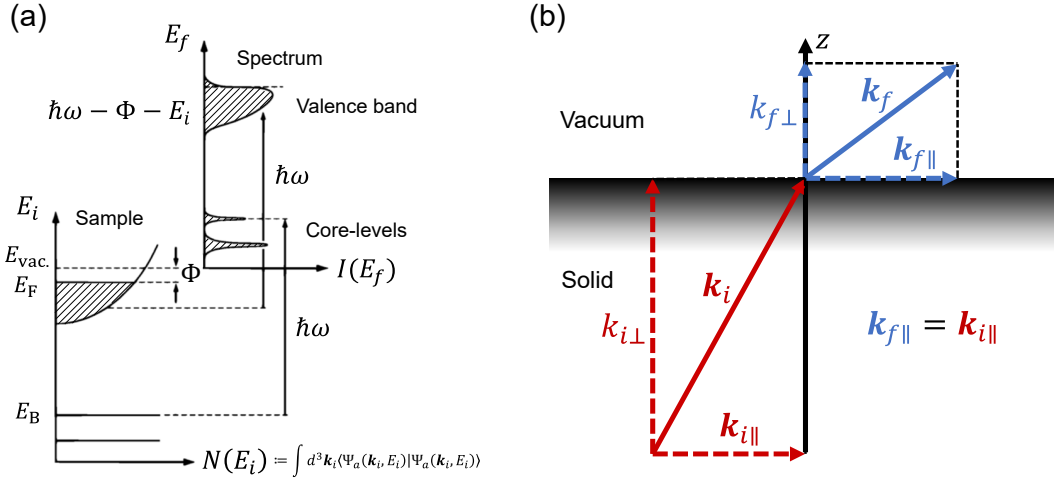


Figure 3.3: 光電子放出過程において、(a) エネルギーは光のエネルギーと仕事関数分の変化を受け、自由電子状態へと励起される。また、自己相関エネルギーによって得られる光電子スペクトルにはブロードニングが生じている [81]。 (b) 自由電子状態の波数 \mathbf{k}_f は仕事関数が面直方向に変化するポテンシャルとなるため、表面内の波数成分 k_{\parallel} はその影響を受けず、試料中の波数情報を保っている。

なお、先の議論では表面垂直方向の波数 $k_{f\perp}$ については不定性を残している。これは表面からの脱出過程で面直方向の運動量保存則が成立しないために、3段階モデルでは不定性を除けないことによる。表面状態は表面垂直方向に分散がないので問題にならないが、固体中の電子状態では表面垂直方向の分散があるため、この不定性は問題になる。ただし、仕事関数や電子相関のエネルギーよりも十分高エネルギーな光源（X線など）から生じた光電効果においては、終状態を自由電子とみなしても良い近似が成立して、このとき、

$$k_{f\perp} \cong \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_f - E_F - \Phi) - k_{f\parallel}^2} \quad (3.16)$$

と近似できるため、表面垂直方向の分散 $E_f(k_{f\parallel} = 0, k_{f\perp})$ から基底状態の表面垂直方向のバンド分散についても、光子エネルギーを変化させることで調べることが可能になる。

以上の結果は当然、3段階モデルによる近似理論であり、正確な1段階モデルにどの程度近づいた描像であるかは、各場面で考慮する必要がある。しかし一方

で、これまでの角度分解光電子分光による実験結果は、この3段階モデルによる解釈が有効となる場面がほとんどで、1段階モデルを考えるケースの方が例外的である。したがって通常は、角度分解光電子分光の解釈はまず3段階モデルを用いた議論から始めることが、一般的な作法となっている。

3.1.2 スピン偏極した光電子

前節に述べた光電子放出過程では、電子の内部自由度であるスピンについて考慮しなかった。スピン偏極した光電子の研究は1900年代後半にかけて始まり、エネルギー分解能向上の歴史とともに研究対象はより微細なエネルギー構造へと推移してきた[83, 84]。そして近年では、ラシュバ表面状態やトポロジカル表面状態など、スピン軌道相互作用に起因する meV スケールのスピン偏極電子状態に対しても、スピン分解光電子分光の研究はより一層活発化している[85]。

光電効果によって放出された光電子状態 $|\psi_e\rangle$ は真空中での連続状態になっているために、スピノル成分 $+\frac{\hbar}{2}, -\frac{\hbar}{2}(\uparrow, \downarrow)$ が縮退しており、

$$|\psi_e\rangle = |f\rangle \otimes |\chi\rangle, \quad |f\rangle = \int d^3r e^{ik_f \cdot r} |\mathbf{r}\rangle, \quad |\chi\rangle = a_\uparrow |\uparrow\rangle + a_\downarrow |\downarrow\rangle \quad (3.17)$$

となっている。ここで、係数 a_\uparrow, a_\downarrow が光電子放出の実験条件によって変化することは重要である。最も簡単なモデルとして終状態が自由電子と仮定すると、スピノルを含んだ始状態 $|\Psi_a(\mathbf{k}, E)\rangle$ から光励起した光電子状態について、(2.84) 式から

$$a_\uparrow = \xi_\uparrow \langle \uparrow | \otimes \langle f | e \cdot \mathbf{r} | \Psi_a(\mathbf{k}, E) \rangle, \quad a_\downarrow = \xi_\downarrow \langle \downarrow | \otimes \langle f | e \cdot \mathbf{r} | \Psi_a(\mathbf{k}, E) \rangle \quad (3.18)$$

を得ることができる。 $\xi_\uparrow, \xi_\downarrow$ はアップスピン・ダウンスピンそれぞれの光電子放出過程を考慮した係数である。(3.18) 式と3段階モデル(3.1.1 節) および光励起の軌道選択則(2.3 節) を振り返ると、自由電子励起という単純な仮定でも、偏光成分や波数および基底状態の軌道成分によって光電子のスピン状態は変化する。物質の対称性によっては光が直線偏光であっても、時間反転対称点から励起された光電子がスピン偏極する現象も報告されている[86–88]。また、光電子放出過程においてもスピン依存性があれば、放出される光電子のスピン状態が変化することもある[89–91] (以下では考慮せず、 $\xi := \xi_\uparrow = \xi_\downarrow$ で定数と仮定する)。したがって、光電子のスピン情報は基底状態をそのまま反映したものではなく、注意深くその起源を考察する必要がある。こういったスピン成分の変化については、実験的にオブザーバブルな物理量であるスピン偏極度ベクトルから調べられる。光電

子のスピン偏極度ベクトル \mathbf{P} は、(2.45) 式から

$$\mathbf{P} = \frac{\langle \psi_e | \hat{\boldsymbol{\sigma}} | \psi_e \rangle}{\langle \psi_e | \psi_e \rangle} \quad (3.19)$$

である。そして (3.17) 式からスピノル基底 $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ の係数 a_\uparrow, a_\downarrow で書き表すと、

$$P_x = \frac{2 \operatorname{Re}(a_\uparrow^* a_\downarrow)}{|a_\uparrow|^2 + |a_\downarrow|^2}, \quad P_y = \frac{2 \operatorname{Im}(a_\uparrow^* a_\downarrow)}{|a_\uparrow|^2 + |a_\downarrow|^2}, \quad P_z = \frac{|a_\uparrow|^2 - |a_\downarrow|^2}{|a_\uparrow|^2 + |a_\downarrow|^2} \quad (3.20)$$

を計算することができる。なお、実際に光電子分光で測定する光電子は純粋状態としては存在しておらず、多数の電子がアンサンブルされた状態で測定している。例えばバンドのブロードニングや光のエネルギー分散などによって、同じエネルギー・波数点で異なる軌道成分に由来する光電子が混在する。こういった場合には、次式のように混合状態を考えたスピン偏極度の定義として自然に拡張される [48]。

$$\hat{\rho} := \sum_i N_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|, \quad \mathbf{P} = \frac{\sum_i N_i \langle \psi_i | \hat{\boldsymbol{\sigma}} | \psi_i \rangle}{\sum_i N_i} = \frac{\operatorname{tr}\{\hat{\rho} \hat{\boldsymbol{\sigma}}\}}{\operatorname{tr}\{\hat{\rho}\}} \quad (3.21)$$

$|\psi_i\rangle$ は光励起された各基底状態から励起されたスピン偏極自由電子の純粋状態で、 $\hat{\rho}$ はその密度演算子である。スピノルで表現すると、

$$\begin{aligned} |\psi_i\rangle &:= a_\uparrow^{(i)} |\uparrow\rangle + a_\downarrow^{(i)} |\downarrow\rangle \\ |\psi_i\rangle \langle \psi_i| &= |a_\uparrow^{(i)}|^2 |\uparrow\rangle \langle \uparrow| + a_\uparrow^{(i)} (a_\downarrow^{(i)})^* |\uparrow\rangle \langle \downarrow| + (a_\uparrow^{(i)})^* a_\downarrow^{(i)} |\downarrow\rangle \langle \uparrow| + |a_\downarrow^{(i)}|^2 |\downarrow\rangle \langle \downarrow| \end{aligned} \quad (3.22)$$

となっている。量子状態の空間成分は簡単のため無視している。混合状態の密度演算子 $\hat{\rho}$ には $|\psi_i\rangle \langle \psi_j|$ ($i \neq j$) の対角成分がなく、異なる $|\psi_i\rangle$ 状態間には相関がないことを表現している。また、 $|\psi_i\rangle$ に由来する電子数と解釈できる量 N_i として、

$$N_i := \operatorname{tr}\{|\psi_i\rangle \langle \psi_i|\} = |a_\uparrow^{(i)}|^2 + |a_\downarrow^{(i)}|^2 \quad (3.23)$$

が考えられる。 $\operatorname{tr}\{\hat{\rho}\} = \sum_i N_i$ は光電子分光において、ちょうど光電子強度に相当する。なお、混合状態における定義 (3.21) 式は純粋状態にも適用できる。さらに、(3.21) 式で定義したスピン偏極度の定義から、逆に混合状態の密度演算子をスピ

ン偏極度であらわすことができる。パウリ演算子の性質を利用すると、

$$\frac{\hat{\mathcal{Q}}}{\text{tr}\{\hat{\mathcal{Q}}\}} = \frac{1}{2}(1 + \mathbf{P} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \quad (3.24)$$

とできる。すると、(3.24) 式は $\mathbf{P} = (P_x, P_y, P_z)$ に関して、(2.44) 式に対応する行列表現で表すと、

$$\frac{1}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \begin{pmatrix} N_{\uparrow} & \sum_i a_{\uparrow}^{(i)} (a_{\downarrow}^{(i)})^* \\ \sum_i (a_{\uparrow}^{(i)})^* a_{\downarrow}^{(i)} & N_{\downarrow} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + P_z & P_x + iP_y \\ P_x - iP_y & 1 - P_z \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

を導くことができる。特に、 N_{\uparrow} , N_{\downarrow} , P_z の間で

$$\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow} + N_{\uparrow}} = \frac{1}{2}(1 + P_z), \quad \frac{N_{\downarrow}}{N_{\downarrow} + N_{\uparrow}} = \frac{1}{2}(1 - P_z), \quad P_z = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (3.26)$$

が確かめられる。このように、量子化軸方向のスピンの偏極度は、そのスピンアップ・ダウンの電子数から得ることができる。

3.1.3 スピン偏極度にみられる干渉効果

Cs ガスの円偏光励起におけるスピン偏極光電子

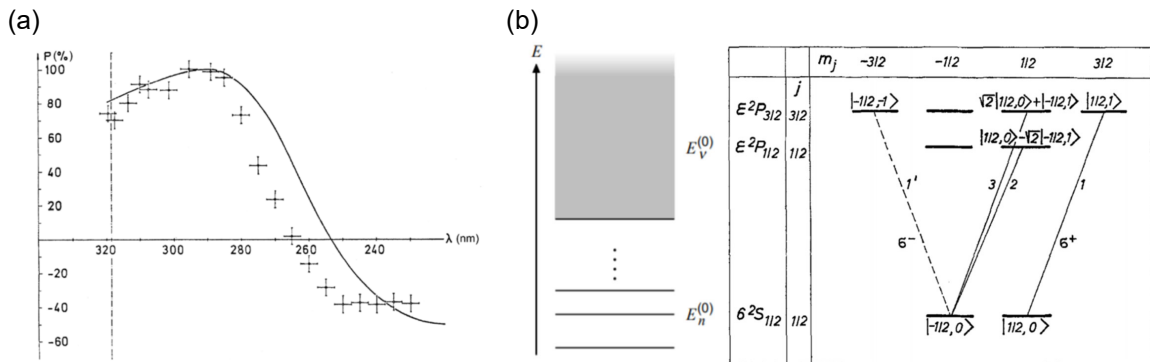


Figure 3.4: (a) 円偏光励起した Cs ガスより放出されるスピン偏極光電子における、光の波長に対するスピン偏極度依存性。光電子の測定は全角度積算で行われている [92]。実線は理論曲線で、[93] から与えられている。(a) の原理は、(b) のように円偏光励起によるスピンおよび軌道選択的な励起に基づく [93, 94]。

最初に観測された非磁性体由来のスピン偏極した光電子は、Cs ガスの円偏光励起に由来する光電子であった [92]。Figure 3.4 (a) がその実験結果となっており、

特にスピン偏極度が光のエネルギーに対して振動している様子を確認することができる。この理論的な解釈は U. Fano によって与えられ [93]、Figure 3.4 (b) に基づく光励起の軌道選択側と干渉効果によって確かめることができる。

励起過程は、Cs の $6s$ 状態から連続状態への遷移として考えることができる。ここでいう連続状態は原子に束縛されてはいないが、ハミルトニアンの特異性から角運動量を持つことに注意が必要である。この連続状態は厳密には合流超幾何関数によって書き表すことができるが、詳細には立ち入らない。2.3.2 節で述べたように、右巻き円偏光励起においては軌道角運動量が +1 増えるように遷移が制限されて、 $6s$ (軌道角運動量 0) から連続状態の p 軌道成分 (軌道角運動量 1) へ光学遷移できる。したがって、

$$\begin{aligned}\psi\left(6^2S_{1/2}, m_j = -1/2\right) &\rightarrow a\psi\left(\varepsilon, ^2P_{1/2}, m_j = 1/2\right) + b\psi\left(\varepsilon, ^2P_{3/2}, m_j = 1/2\right) \\ \psi\left(6^2S_{1/2}, m_j = 1/2\right) &\rightarrow c\psi\left(\varepsilon, ^2P_{3/2}, m_j = 3/2\right)\end{aligned}\quad (3.27)$$

の二つの遷移が起きる。 ε は連続状態のエネルギーである。なお、それぞれの ψ 状態に関して、角運動量の合成からスピン m_s と軌道磁気モーメント m_l について、

$$\begin{aligned}(1) \quad \psi\left(\varepsilon^2P_{j=1/2}, m_j = 1/2\right) &= |m_s = 1/2, m_l = 1\rangle - \sqrt{2}|-1/2, 0\rangle \\ (2) \quad \psi\left(\varepsilon^2P_{j=3/2}, m_j = 1/2\right) &= \sqrt{2}|1/2, 1\rangle + |-1/2, 0\rangle \\ (3) \quad \psi\left(\varepsilon^2P_{j=3/2}, m_j = 3/2\right) &= |1/2, 1\rangle \\ (4) \quad \psi\left(6^2S_{j=1/2}, m_j = \pm 1/2\right) &= |\pm 1/2, 0\rangle\end{aligned}\quad (3.28)$$

となっている。ここで、光電子放出された連続状態のスピン偏極度について考えてみると、これは励起後のスピンモーメントについて (2.45) 式のように計算すればよい。ここで、スピンの量子化軸は光の入射方向に合わせて測定していることに注意すると、量子化軸 z 方向のスピン偏極度が次のように計算される

$$P_z = \frac{\sum_{m_s} \{ |\langle 1/2, m_l | x + iy | m_s, 0 \rangle|^2 - |\langle -1/2, m_l | x + iy | m_s, 0 \rangle|^2 \}}{\sum_{m_s} \{ |\langle 1/2, m_l | x + iy | m_s, 0 \rangle|^2 + |\langle -1/2, m_l | x + iy | m_s, 0 \rangle|^2 \}} \quad (3.29)$$

ここで、(2.89) 式から円偏光の双極子演算子が $x + iy$ となることを用いた。なお、 m_l は全角度積分を想定することから、軌道選択側より $\langle m_s, m_l | x + iy | m'_s, 0 \rangle$ に対して $m_l = 1 - (m'_s - m_s)$ としてよいことに注意する。そして、 $\langle m_s, m_l | x + iy | m'_s, 0 \rangle$ を

計算してみると、(3.28) 式を用いることで、

$$\begin{aligned}
 \left\langle +\frac{1}{2}, 1 \left| x + iy \right| +\frac{1}{2}, 0 \right\rangle &= R\left(\varepsilon, \frac{3}{2}\right) \\
 \left\langle +\frac{1}{2}, 1 \left| x + iy \right| -\frac{1}{2}, 0 \right\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{3} \left[R\left(\varepsilon, \frac{3}{2}\right) - R\left(\varepsilon, \frac{1}{2}\right) \right] \\
 \left\langle -\frac{1}{2}, 1 \left| x + iy \right| +\frac{1}{2}, 0 \right\rangle &= 0 \\
 \left\langle -\frac{1}{2}, 1 \left| x + iy \right| -\frac{1}{2}, 0 \right\rangle &= \frac{1}{3} \left[R\left(\varepsilon, \frac{3}{2}\right) + 2R\left(\varepsilon, \frac{1}{2}\right) \right]
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

となる。なお、 $R(\varepsilon, j = 3/2, 1/2)$ は次の動径方向の遷移確率に寄与する積分量として、

$$R(\varepsilon, j) \equiv \int_0^\infty d^3r \psi^r(\varepsilon, {}^2P_j, m_j) |r| \psi^r(6^2S_{1/2}, m_j) \tag{3.31}$$

と定義する。ここで、 ψ^r は動径方向の状態関数で、 $\psi = |\psi^r(r)\rangle |j, m_j\rangle$ のように動径成分と角度成分に軌道が分解できるため、(3.30) 式のようになる。なお、以上の結果を用いると a, b, c が求められて、

$$a = \frac{2}{3}R\left(\varepsilon, \frac{1}{2}\right), \quad b = -\frac{\sqrt{2}}{3}R\left(\varepsilon, \frac{3}{2}\right), \quad c = -\sqrt{\frac{2}{3}}R\left(\varepsilon, \frac{3}{2}\right) \tag{3.32}$$

となることが計算できる。つまり、励起後の重ね合わせ状態の重み成分は、遷移先の連続状態エネルギーに依存する。改めてスピン偏極度を計算すると、

$$P_z = \frac{1 + 2x}{2 + x^2}, \quad x := \frac{2R\left(\varepsilon, \frac{3}{2}\right) + R\left(\varepsilon, \frac{1}{2}\right)}{R\left(\varepsilon, \frac{3}{2}\right) - R\left(\varepsilon, \frac{1}{2}\right)} \tag{3.33}$$

となることが確かめられる。(3.33) 式をみると、スピン偏極度が連続状態のエネルギーに依っており、 $\varepsilon = \hbar\omega + E_{6s}$ であるから、光子エネルギーを変化させるとスピン偏極度も変化することがわかる。具体的な計算には $R(\varepsilon, j)$ を原子軌道から求める必要があり、これは [93] で行われたが、実験値と確かに一致する結果が得られている。なお、スピン偏極度が最大になるところを調べると、 $x = 0$ である

ことが容易に確かめられる。すなわち、

$$2R\left(\varepsilon, \frac{3}{2}\right) + R\left(\varepsilon, \frac{1}{2}\right) = 0 \quad (3.34)$$

これはちょうど、光電子強度が最小化するエネルギー位置になっており、クーパの最小値と呼ばれている。これはアップ・ダウンの電子同士が互いに最も干渉しあう領域となっており、こうした条件ではスピン偏極度が最大になる傾向として、原子由来のスピン偏極光電子ではよく観察される。

以上の結果は、スピン偏極した光電子の典型的なデモンストレーションとなっている。本質的だったのは、遷移先の観測される終状態がスピニアップとダウンの重ね合わせ状態を引き起こしていたことで、その重み係数 a, b, c が光子エネルギーによって変化することからスピン偏極度が変化していたと読み取ることができる。すなわち、スピン偏極度に重要となってくるのは波動関数間の干渉効果である。そして、始状態から終状態への遷移率の結果としてスピン偏極してしまうという結論が、普遍的にスピン分解光電子分光で観測される。

ここで示したのは原子由来のスピン偏極光電子であった。固体でも同様に光電子スピンの干渉効果は起こる。次に、固体表面のトポロジカル表面状態を対象にしたスピン偏極光電子の干渉効果に関する具体例について述べる。

トポロジカル表面状態の直線偏光励起

トポロジカル表面状態から得られる光電子について考えると、2.2.6 節で述べた基底状態のスピン偏極度ベクトルとは異なる結果が直線偏光励起でも得られる [95–98]。本節では、(2.69, 2.70) 式のトポロジカル表面状態に関する基底状態から、光電子のスピン偏極度を導出する。遷移は自由電子励起を仮定し、光は直線偏光として、 s 偏光 $\mathbf{E}^{(s)} = |\mathbf{E}| \mathbf{e}_y$ 、および p 偏光 $\mathbf{E}^{(p)} = |\mathbf{E}| \cos \theta \mathbf{e}_x + |\mathbf{E}| \sin \theta \mathbf{e}_z$ の場合でそれぞれ計算してみる。なお、ここでは 0 次摂動の範囲で、ほとんど面直方向の光電子成分について考える。光励起の軌道選択則については、Table 2.1 を参照し、偶奇積分の関係から

$$\langle f|y|p_z\rangle = \langle f|x|p_y\rangle = \langle f|z|p_y\rangle = \langle f|y|p_x\rangle = 0, \quad \langle f|x|p_z\rangle \cong \langle f|z|p_x\rangle \cong 0 \quad (3.35)$$

となることが確かめられる。なお、 $\langle f|x|p_z\rangle$, $\langle f|z|p_x\rangle$ についてはトポロジカル表面状態が $\mathbf{k}_{\parallel} \cong 0$ 近傍で形成され、特に今回は \mathbf{k}_{\parallel} についての 0 次摂動を考えるた

め、近似的に無視している。そして、遷移が許される成分については、対称性から

$$m = |\mathbf{E}| \langle f | z | p_z \rangle = |\mathbf{E}| \langle f | y | p_y \rangle = |\mathbf{E}| \langle f | x | p_x \rangle \quad (3.36)$$

となっている。すると、 $\zeta := \xi m \sqrt{a}/2$, $b := \sqrt{2(1-a)/a} > 1$ として、

- s 偏光

$$\begin{aligned} a_{\uparrow}^{(s)} &= -i\zeta, & a_{\downarrow}^{(s)} &= \zeta e^{-i\theta_k} \\ \mathbf{P}_{up}^{(s)} &= (\sin \theta_k, \cos \theta_k, 0) = -\mathbf{P}_{dn}^{(s)} \end{aligned} \quad (3.37)$$

- p 偏光

$$\begin{aligned} a_{\uparrow}^{(p)} &= \zeta \left(ib \sin \theta e^{-i\theta_k} + \cos \theta \right), & a_{\downarrow}^{(p)} &= \zeta \left(b \sin \theta - i \cos \theta e^{-i\theta_k} \right) \\ \mathbf{P}_{up}^{(p)} &= \left(\frac{(b \sin \theta)^2 - (\cos \theta)^2}{(b \sin \theta)^2 + (\cos \theta)^2} \sin \theta_k, -\cos \theta_k, \frac{2b \sin \theta \cos \theta}{(b \sin \theta)^2 + (\cos \theta)^2} \sin \theta_k \right) = -\mathbf{P}_{dn}^{(p)} \end{aligned} \quad (3.38)$$

が得られる。なお、

$$\left| \mathbf{P}_{up,dn}^{(s)} \right|^2 = \left| \mathbf{P}_{up,dn}^{(p)} \right|^2 = 1 \quad (3.39)$$

となっている。

したがって、Figure 3.5 (e), (f) のように基底状態とは違ったスピン構造が SARPES 測定で得られることになる。この事実は、 p_x, p_y, p_z に結合しているスピン成分が光励起によって干渉した結果と考えることができる [98, 99]。

詳しくみると、光の反射面 (k_x 軸上、 $\theta_k = 0$) では x, z 成分のスピン偏極度が 0 になって特徴的である。これは、入射した光と物質の対称性を考えたときに、xz 面に関するミラー操作 $\Pi_y f(x, y) = f(x, -y)$ に対して、軸ベクトルであるスピン偏極度 $P_{x,y,z}(\mathbf{E}^{(p,s)} \cdot \mathbf{r}, k_x, k_y)$ が

$$\begin{aligned} \Pi_y P_{x,z}(\mathbf{E}^{(p,s)} \cdot \mathbf{r}, k_x, 0) &= -P_{x,z}(\mathbf{E}^{(p,s)} \cdot \mathbf{r}, k_x, 0) = P_{x,z}(\mathbf{E}^{(p,s)} \cdot \mathbf{r}, k_x, 0) \\ \Pi_y P_y(\mathbf{E}^{(p,s)} \cdot \mathbf{r}, k_x, 0) &= P_y(\mathbf{E}^{(p,s)} \cdot \mathbf{r}, k_x, 0) \end{aligned} \quad (3.40)$$

となることに起因する。

(3.40) 式から $P_{x,z}(\mathbf{E}^{(p,s)} \cdot \mathbf{r}, k_x, 0) = 0$ が定まり、 $P_y(\mathbf{E}^{(p,s)} \cdot \mathbf{r}, k_x, 0)$ に対しては

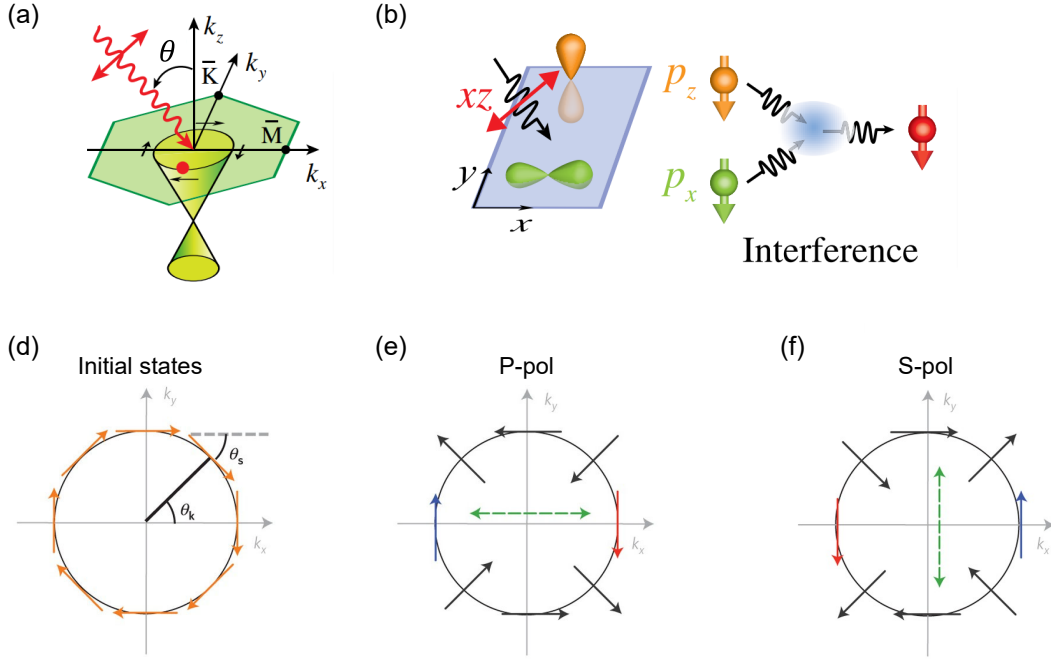


Figure 3.5: (a) Bi_2Se_3 のトポロジカル表面状態の光励起に関する光学配置。 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ が試料のミラー面になる。(b) 軌道選択的に光励起された光電子間で起こるスピンの干渉効果のイメージ。(a,b) 図は [98] より引用。(d) はトポロジカル表面状態の基底状態におけるスピン偏極度で、(e), (f) がそれぞれ p, s 偏光で励起した光電子のスピン偏極度における波数依存性。(d-f) 図は [96] より引用。

不定であるため、 y 方向のスピン偏極度だけが許容される。ここで、上記の議論で特に注意したい点は、物質のハミルトニアンを考慮していなかったことである。考えていたトポロジカル表面状態の 0 次摂動で、固有状態は C_∞ 対称性であったために光の対称性だけを考慮すれば十分であったが、実際には物質の対称性も内在している。物質のハミルトニアンに由来するミラー面と同一面内に光の反射面を取り入れなければ (3.40) 式の結果は得られない。式で書けば、物質のハミルトニアン $H(x, y, z)$ を考えたときに、 xz 面がミラー面であれば

$$\Pi_y H(x, y, z) = H(x, -y, z) = H(x, y, z) \quad (3.41)$$

となって、 $P_{x,y,z} \left(H(x, y, z), \mathbf{E}^{(p,s)} \cdot \mathbf{r}, k_x, k_y \right)$ に対して (3.40) 式と同じ関係を得ることができる。実際に光の対称性は p, s 偏光にしてその反射面を測定しても、物質のミラー対称性が一致しなかった場合、トポロジカル表面状態のバルク対称性は点から離れるほど強くなって、 z, x 方向のスピンが現れることが実験的に確かめられている [97, 100]。

以上の結果から明らかなように、スピン偏極した光電子は容易に干渉し、その対称性を考慮しなければ得られた結果を解釈することはできない。実験的には、ミラー面上で対称的な p, s 偏光から測定し、適切に軌道成分を選択することで真にスピンを解釈することができる。トポロジカル表面状態であれば、そのスピン偏極度が偏光成分によって変化するという結果が、まさにトポロジカル表面状態の軌道・スピンロックを意味している。

3.2 角度分解光電子分光 (ARPES)

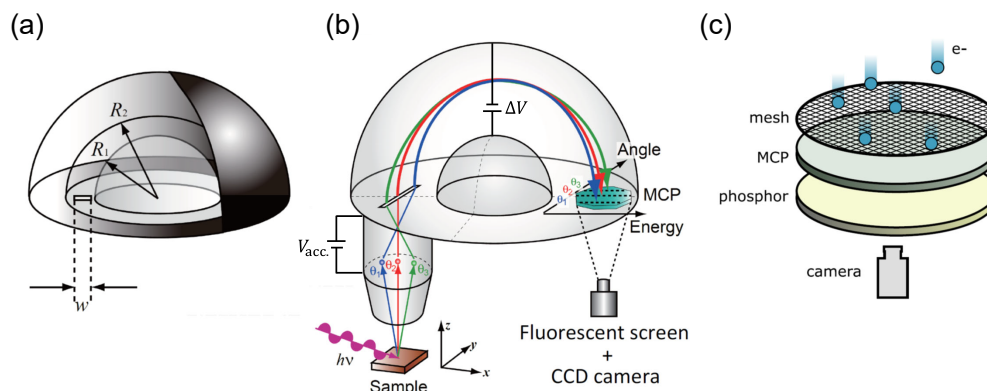


Figure 3.6: (a) ARPES 装置で用いる半球アナライザーのスリット幅 w および半球の内径 R_1 と外径 R_2 の定義。(b) ARPES 測定の全体像。試料から光電効果で放出された電子は、半球に用意されたディフレクター中の電極レンズによってスリットへの集束およびパルスエネルギーに合わせて加減速され、半球アナライザーを通してエネルギーと角度方向に分解される。図は [101] より引用。(c) マルチチャンネルプレート (MCP) 周辺の構成。メッシュは MCP 周辺の電場勾配を均一化するために置かれる。そして MCP で増倍された電子が蛍光剤に当たり、カメラで電子の来た位置を確認できる。図は [78] から引用。

ARPES 測定では、試料から放出された電子のエネルギーとその放出角を調べることができる [81]。3.1.1 節で述べた 3 段階モデルに従えば、これは物質中のバンド構造を反映したエネルギー・運動量分散を得ることに相当しており、直接バンド構造が観測できる非常に強力な実験手法として、これまで精力的に研究開発がなされてきた [78]。ARPES 測定ではエネルギーと角度に分解できる装置として測定方法にはいくつかバリエーションがある。ここでは、今回の Tr-SARPES で使

用している半球型アナライザーを元に説明する。

角度分解光電子分光の分解機構を Figure 3.6 に示した。試料から放出された光電子は、ディフレクターによって加減速を受けながら、電子レンズによってスリットに収束される。そして、半球アナライザーによってエネルギー分解される。半球アナライザー中における内・外半球間の電圧を ΔV とすると、円運動を行う電子のエネルギー E_{pass} は次のように表せる。

$$E_{\text{pass}} = \frac{e\Delta V}{\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}} \quad (3.42)$$

これはパスエネルギーと呼ばれ、一般の半球型アナライザーでは ΔV は一定にして測定を行い、半球前のディフレクターの領域で加減速を行って、必要な電子エネルギーをパスエネルギーにすることでエネルギー分解測定を行っている。半球アナライザーを透過した後は Figure 3.6 (c) のマルチチャンネルプレート (MCP) と呼ばれる、チャンネルロンが集積した倍增管によって増幅されて蛍光剤に当たり、感光して生じた光を CCD 等のカメラで観測する。半球型アナライザーのエネルギー分解能 ΔE_A はスリット幅 w とアナライザー半球の大きさ、そしてスリットと垂直方向の光電子取り込み角 α で決まっており、

$$\Delta E_A = E_{\text{pass}} \left(\frac{2w}{R_2 + R_1} + \frac{\alpha^2}{4} \right) \quad (3.43)$$

となっている。したがって、大きな半球アナライザーほど潜在的なエネルギー分解能が良い。 ΔE_A は大きいほど多くの電子を MCP まで取り込むことができ、測定効率とはトレードオフになる。そして、 ΔE_A に光源のエネルギースペクトル幅 ΔE_ω を考慮した

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_A^2 + \Delta E_\omega^2} \quad (3.44)$$

が、実際の ARPES 測定におけるエネルギー分解能となる。測定に際しては、スリット幅とパスエネルギーを試料の求めるエネルギー分解能や光電子強度に合わせて設定する。

ここで、ARPES 測定で得られる光電子のエネルギーを解釈するには、仕事関数によるアナライザーと試料の電位について知る必要がある。以下ではその原理となるボルタ効果について説明する。

ボルタ効果と ARPES のアナライザー電位

Alessandro Volta によって発見されたボルタ効果とは、2つの異なる金属が接地しているとき、互いに接触させると接触界面に電位差が生じる現象である [102]。これは仕事関数の違いに起因している。光電子分光では、特に接触というよりは間に真空を挟んだ場合が重要なので、金属 A (Analyzer) - 真空 - 金属 S (Sample) の場合を考える。金属 A と金属 S は互いに同じ電位に接地されて、それぞれの化学ポテンシャル μ は一致している。この時、仕事関数による電子のポテンシャル分布を Figure 3.7 と考えることができる。すなわち、金属 A, S の仕事関数をそれぞれ Φ_A, Φ_S としたとき、A - S 間にはエネルギー差 $\Delta\Phi_{SA}$ が生じており、試料からアナライザーにかけて光電子が加減速されるような電場が生じていることを意味している。

$$\Delta\Phi_{SA} = \Phi_S - \Phi_A \quad (3.45)$$

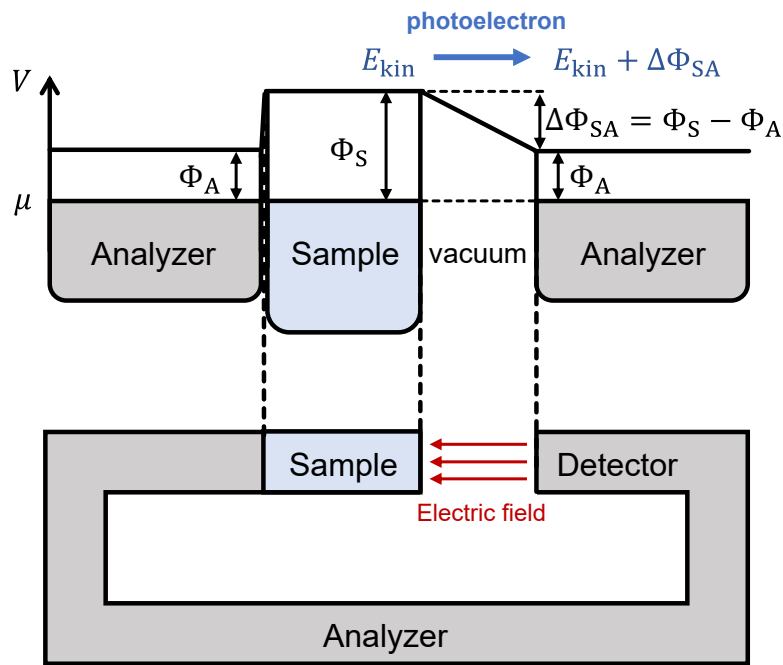


Figure 3.7: 試料とアナライザーは一般的に別の金属になるため、同じ仕事関数ではなく、図のようなポテンシャル勾配が試料からアナライザーまでの間に作られる。

3.2.1 測定におけるエネルギー・角度の解釈

エネルギー

MCP の電子検出からさかのぼると、パスエネルギー E_{pass} がスリット地点、そして電子ディフレクターによる加減速から、試料側のアナライザー先端で

$$E_K^a = E_{\text{pass}} + V_{\text{acc.}} \quad (3.46)$$

の運動エネルギーになっている (Figure 3.6 (b))。そして、アナライザー先端と試料間は例外的な電圧がかからないように等電位に接地されており、ボルタ効果によってアナライザー・試料の仕事関数 Φ_A, Φ_S から

$$E_i = E_K - \hbar\omega + \Phi_S = E_K^a - \hbar\omega + \Phi_A \quad (3.47)$$

として試料直上の光電子エネルギーが得られる。そして、試料の仕事関数によって、試料内での束縛エネルギー E_i が対応でき、

$$E_i = E_K - \hbar\omega + \Phi_S = E_K^a - \hbar\omega + \Phi_A \quad (3.48)$$

として得られる。ここで、測定中に操作している $V_{\text{acc.}}$ はあくまでアナライザーに入った後の運動エネルギー E_K^a に作用しており、(3.48) 式から、測定可能な E_K^a とアナライザーの仕事関数 Φ_A 、および光子エネルギー $\hbar\omega$ を用いて E_i が導出できることになる。ここから得られる結論は、測定して得られるフェルミ準位に相当するアナライザー中の光電子エネルギーは、試料に依らずすべて同じエネルギー位置となり、試料の仕事関数を測定時に考慮する必要がないということである。つまり、ARPES 測定ではアナライザーの仕事関数だけを気にすればよく、測定上の注意点としては、何かしらの吸着によってアナライザー側の仕事関数が増加する可能性が考慮されるので、適当な標準試料を用いて、事前にフェルミ準位の運動エネルギーを正確に調べておくことが、測定結果の校正をする上で重要になる。

角度

3.1.1 節から、角度が波数に対応することが3段階モデルから示されて、光電子の放出角度は表面平行方向の波数と1対1対応することがわかった。ここでは特に、表面平行方向の波数と ARPES 測定における角度の対応について考える。注意したいのは、アナライザーが全角度方向を一度に観測できるわけではないとい

うことである。例えば、今回使用している半球アナライザーはおよそ ± 15 度が測定可能範囲で、それ以上は試料を回すことで測れない角度領域を相対的に得ている。ただしこの時、変換したあとに調べた波数 k' は回転する前の波数 k に接続されるように、オイラー回転を考えて正しく構成しなければならない。さらに、電子ディフレクターによって角度成分が取り出されているが、これはオイラー回転とは異なり、円筒内で特定の電子の角度成分を取得する形式で、校正の仕方が異なる。[103] によると、Figure 3.8 の配置で測定したときには、波数と次のように対応できることが計算できる。

$$k_x = \sqrt{\frac{2mE_K}{\hbar}} \left\{ (\alpha_x \cos \theta - \alpha_y \sin \theta \sin \phi) \frac{\sin(\alpha_x^2 + \alpha_y^2)}{\alpha_x^2 + \alpha_y^2} - \sin \theta \cos \phi \cos(\alpha_x^2 + \alpha_y^2) \right\}$$

$$k_y = \sqrt{\frac{2mE_K}{\hbar}} \left\{ \cos \phi \cdot \frac{\alpha_y \sin(\alpha_x^2 + \alpha_y^2)}{\alpha_x^2 + \alpha_y^2} - \sin \phi \cos(\alpha_x^2 + \alpha_y^2) \right\}$$
(3.49)

ARPES 測定で実際に MCP からカメラでイメージングされたときの横方向成分に対応する角度は α_x が相当しており、上式を用いて波数へと変換される。

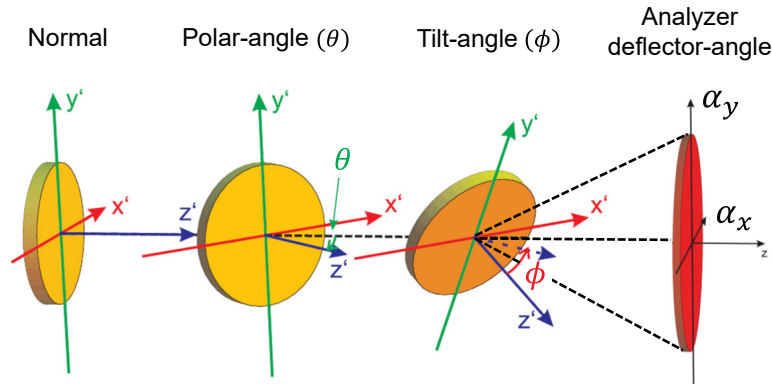


Figure 3.8: ARPES の試料回転とアナライザーで取得する角度の対応関係。アナライザーで受け取る角度は実空間上のディフレクターに対応するため、注意が必要になる。

ここで注意したい点は、 E_K が試料直上の光電子エネルギーであって、アナライザー中の光電子エネルギー E_K^a ではないということである。実際に ARPES で測定されるのは E_K^a なので、本来であればボルタ効果にしたがって $E_K = E_K^a + \Phi_A - \Phi_S$

から導出して用いる必要がある。しかし一方で、一般に E_K は 10 ~ 100 eV 程度で、 $\Phi_A - \Phi_S$ は $\sim 10^{-1}$ eV オーダー未満で十分小さいと近似できる。仮に、ボルタ効果による電場成分まで考えると、試料直上での角度成分がアナライザーまでの電場成分によって曲がってしまい、アナライザー形状等踏まえた特殊な計算も必要となって、大元の (3.49) 式すら成り立たなくなってしまう。そして、複雑なシミュレーションに基づいて試料地点での放出角度に変換することが必要になる。そこで通常の ARPES 測定においては、ボルタ効果が十分小さいと近似し、他の θ, ϕ 成分の角度誤差などが十分支配的で、ボルタ効果が影響を与えるほど精密な測定が必要でない場面が多いという実験環境によって、波数変換では仕事関数の効果を無視して計算することが一般的である。

3.3 時間・角度分解光電子分光 (Tr-ARPES)

ARPES 測定は、基底状態の電子を光で励起してエネルギーと角度に分解することで、そのバンド構造を調べることのできる実験手法であった。その一方、物性測定における時間分解測定としては古くからポンプ・プローブ法として知られる、ポンプ光で励起した物質の状態をプローブ光で検出するような時間分解手法によって、物質中のダイナミクス現象が調べられてきた。ポンプ・プローブ法は光を使う光電子分光と相性がよく、1950 年代頃から二つを組み合わせた時間分解光電子分光が行われるようになった [104]。Tr-ARPES は光励起による非平衡状態をバンド分散から調べることのできる実験ツールとして、これまで発展してきた。fs ~ ps スケールのポンプ・プローブ法では、レーザーや放射光施設で得られる等間隔の繰り返しパルス光源が用いられる。ポンプ光とプローブ光の間で光学的な距離差 $\Delta L = c\Delta t$ を設けて測定すれば、 Δt 離れたポンプ・プローブ光の 2 パルスの繰り返し列が続けざまに試料に照射され、ポンプ後 Δt の電子状態がプローブ光によって光電子として取り出されるというプロセスが繰り返し数分だけ積算し、時間分解測定が行える。

Tr-ARPES によって測定される電子状態のイメージを Figure 3.9 (a), (b) に示す。このように、電子は占有状態からポンプ光で励起された後に非平衡状態を形成し、その後熱的な平衡状態へと遷移してもとの平衡状態へ至る。非平衡状態では平衡状態と異なる電子状態が誘起され、時間発展する遅延グリーン関数 [105, 106] を Tr-ARPES からスペクトルのダイナミクスとして捉えることで、光誘起された電荷密度波や励起子、プラズモンなどの特殊な励起現象を実験から明らかにすることができる [107–110]。こうした非平衡状態のダイナミクスは、一般にポンプ光の

パルスエネルギーによって物性現象が異なり、特に強いパルスエネルギーで光励起すれば非平衡状態が引き起こされやすくなる傾向がある。非平衡過程の後には熱的緩和が電子・電子散乱と電子・フォノン散乱を主成分として起こる。このとき、格子系と電子系は異なる相互作用で働くため、電子系と格子系は独立した熱浴として近似的に考えることができる (2 温度モデル)。一般に、電子温度が格子温度よりも高い状態が最初に形成され、最終的には電子・フォノン散乱により電子温度は格子温度と平衡化し、その時間スケールは電子・フォノン結合の強さによるものの、一般には $\sim 0.1 - 100$ ps の時間スケールで起こっている (Figure 3.9 (c))。

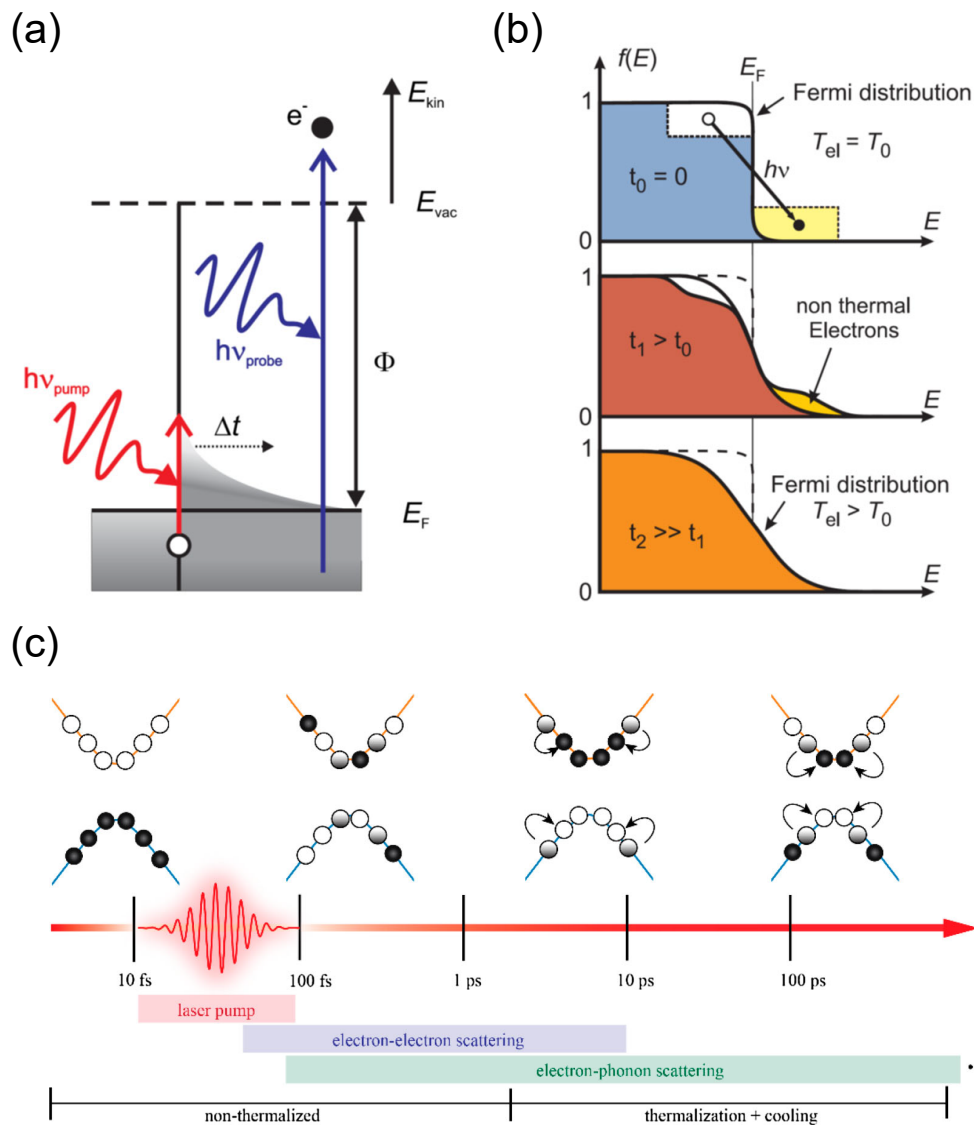


Figure 3.9: (a,b) Tr-ARPES 測定と形成される電子状態のイメージ [111]。 (c) 光励起後における電子のダイナミクスと典型的な時間スケール [109]。

3.4 スピン・角度分解光電子分光 (SARPES)

ARPES 装置にスピン分解を加えた実験手法はスピン・角度分解光電子分光 (SARPES) と呼ばれる。基本的な構造としては、エネルギーと角度に分解した光電子をスピン分解することになるが、その全体像に入る前に、そもそも電子のスピンをどのように分解するのか、その方法論について述べる。

3.4.1 電子をスピン分解する方法論

電子のスピン分解手法について述べる。初めに、スピンの直接検証が行われたシュテルン・ゲルラッハの装置では電子のスピンを分解することが現実的に不可能であること [48] を述べる。そして、現在の一般的なスピン分解手法である、物質のスピン依存した弾性散乱を用いたスピン分解装置について紹介する。

シュテルン・ゲルラッハ装置による電子スピン分解の非現実性

スピン分解を行った実験として最も知られている実験手法はシュテルン・ゲルラッハが用いた非一様磁場による方法であろう (Figure 3.10 (a))。シュテルン・ゲルラッハの実験では、銀原子のビームを Figure 3.10 (b) のような非一様磁場に通すことで、その磁気モーメント μ に対して、次のような z 方向の力 F_{ih}

$$F_{\text{ih}} = \mu \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad (3.50)$$

が生じて、異なるスピン磁気モーメント成分の分裂を引き起こすことができる。それでは、電子でこのような非一様磁場を用いたスピン分解が行えるかと言えば、現実的に不可能なことが知られている。その原因は、電子が電荷を持っていることに由来している。電子が電荷を持っていると、磁場中ではローレンツ力 F_L

$$F_L = ev_x B_y \quad (3.51)$$

を z 方向に受ける。 v_x は x 方向の電子線の速度である。なお、 y 方向へのローレンツ力は 2 次以上の磁場不均一性を考えない限り全体の平均的なシフトにしか影響を及ぼさず、シュテルン・ゲルラッハ装置を円周状に作れば解決することなのでここでは考えない。重要なのは、上式のように、非一様磁場の中心から y 方向に離れるほど段々と強くなっていく B_y 成分によって、銀原子のような中性原子とは違った Figure 3.10 (d) のようなスピン分裂した電子線が形成されてしまうこ

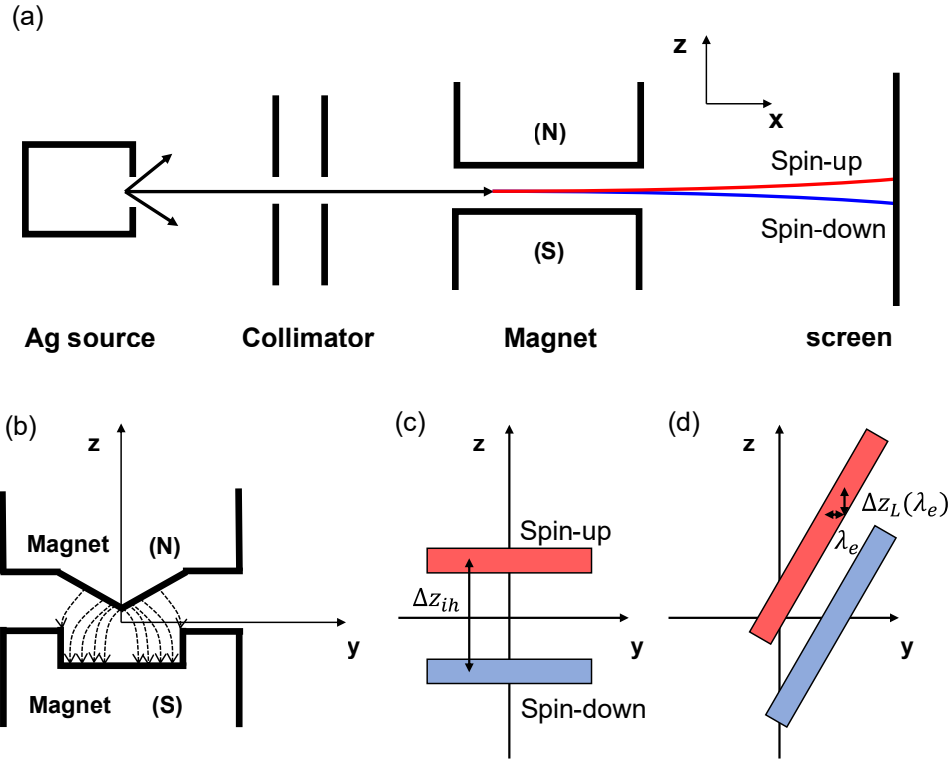


Figure 3.10: (a) シュテルン・ゲルラッハの装置の全体像。Ag 粒子線を取り出して、(b) の非一様磁場を通ることにより、(c) アップとダウンのスピンの非一様磁場の方向に分裂する [112]。 (d) は Ag 原子でなく、電荷を持った電子をシュテルン・ゲルラッハ装置でスピン分解して得られるであろう結果を示している。簡単化して描いているが、実際には2つのスピニアップ・ダウンの位置は完全に混ざり合っていて、識別できなくなってしまう（本文に詳細を述べた）。

とである。この B_y 成分に由来する斜め方向のシフトは、 F_L によるスピン分裂の大きさより非常に急峻であるであることが次の計算からわかる。電子線の広がりをスケールするド・ブロイ波長

$$\lambda_e = \frac{h}{mv_x} \quad (3.52)$$

分だけ y 方向にシフトしたときの F_L の変化量が、

$$\lambda_e \frac{\partial F_L}{\partial y} = F_L = ev_x \lambda_e \frac{\partial B_y}{\partial y} = -\frac{eh}{m} \frac{\partial B_z}{\partial z}, \quad \left(\because \operatorname{div} B = 0, \text{ or } \frac{\partial B_y}{\partial y} = -\frac{\partial B_z}{\partial z} \right) \quad (3.53)$$

なることから、電子線が L 走った時に、 F_{ih} に由来する分裂幅 Δz_{ih} と y 方向に λ_e 分シフトしたときの z 方向のズレ $\Delta z_L(\lambda_e)$ を考えると、電子線の x 方向速度 v_x は

十分に早く、ローレンツ力と非一様磁場の加速による v_z を無視して、

$$\Delta z_{ih} = 2F_{ih} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{L}{v_x} \right)^2 \right], \quad \Delta z_L(\lambda_e) = \lambda_e \frac{\partial F_L}{\partial y} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{L}{v_x} \right)^2 \right] \quad (3.54)$$

となる。両者の比は、電子のスピン磁気モーメントが $\mu_e = eh/4\pi m$ であることに注意すると、

$$\frac{\Delta z_L(\lambda_e)}{\Delta z_{ih}} = \frac{\lambda_e (\partial F_L / \partial y)}{2F_{ih}} = \frac{(eh/m) (\partial B_z / \partial z)}{2(eh/4\pi m) (\partial B_z / \partial z)} = 2\pi \gg 1 \quad (3.55)$$

となるため、電子の識別可能な限界であるところの λ_e のズレでも十分にローレンツ力の影響が勝ってしまい。銀原子で見えていたような上下のスピン分裂は斜めに大きく引き延ばされて識別できなくなってしまう。以上の理由から、シュテルン・ゲルラッハの装置は電子のスピン分解には利用できない。

上記の困難は、古典的な電磁気学を利用するかぎり不可能と思われる。そこで現実的なスピン分解手法となってくるのが、次のスピン依存した弾性散乱過程によるスピン分解手法である。

スピン依存した弾性散乱の一般論

スピン軌道相互作用や磁性によるスピン依存した弾性散乱を用いれば、量子力学的な散乱過程に基づいて、スピン分解可能な実験手法を考えることができる。現在 SARPES で用いられるスピン分解手法は基本的にスピン依存した弾性散乱に基づいている。ここでは、スピン依存した弾性散乱の一般論について述べる。

z 方向に進行しているスピノル成分 $|\psi_i\rangle$ をもったスピン偏極自由電子 $|\Psi_i^z\rangle$ に対して、原子衝突による弾性散乱を考えると、散乱行列 \hat{S} によって

$$\begin{aligned} |\Psi_i^z\rangle &= |\psi_i\rangle \otimes \int d^3r e^{ik_0 z} |\mathbf{r}\rangle, \quad |\psi_i\rangle := a_{\uparrow}^{(i)} |\uparrow\rangle + a_{\downarrow}^{(i)} |\downarrow\rangle \\ \Rightarrow |\Psi_i'\rangle &= |\Psi_i^z\rangle + \hat{S} |\psi_i\rangle \otimes \int d^3r \frac{e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}}}{|\mathbf{r}|} |\mathbf{r}\rangle \end{aligned} \quad (3.56)$$

という散乱過程を経る（球対称ポテンシャルにおけるボルン近似）[48]。ターゲットの結晶性を反映した LEED（低速電子散乱）過程では

$$|\Psi_i'\rangle = |\Psi_i^z\rangle + \sum_n e^{i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_n} \hat{S}_n |\psi_i\rangle = |\Psi_i^z\rangle + \left[\sum_n e^{i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_n} \hat{S}_n \right] |\psi_i\rangle \quad (3.57)$$

を考えればよい。 \mathbf{R}_j はターゲットの各原子位置で、全原子の和を取れば反射した電子の状態がわかる。散乱過程を経て、実際に測定しているのは散乱後の第二項であることに注意する。以後は簡単のために (3.56) 式の散乱を考える。LEED 過程でも同様の議論が成立する。なお、 $e^{ik_f \cdot \mathbf{r}}/|\mathbf{r}|$ が寄与する空間成分は電子線の空間広がりになしにしか寄与しないため、ここでは無視する。以上を仮定して、散乱されたスピンの混合状態は、

$$\hat{\rho}^S := \sum_i |\psi_i^S\rangle \langle \psi_i^S| = \sum_i \hat{S} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \hat{S}^\dagger = \hat{S} \hat{\rho} \hat{S}^\dagger = \frac{\text{tr}\{\hat{\rho}\}}{2} \hat{S} (1 + \mathbf{P} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \hat{S}^\dagger \quad (3.58)$$

と計算できる。さらに、スピンの散乱断面積 $\sigma^S(\theta, \phi)$ は

$$\sigma^S(\theta, \phi) := \frac{\text{tr}\{\hat{\rho}^S\}}{\text{tr}\{\hat{\rho}\}} = \frac{1}{2} \text{tr}\{\hat{S} (1 + \mathbf{P} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \hat{S}^\dagger\} \quad (3.59)$$

と導出される。 \hat{S} は散乱過程によって異なり、それぞれの手法によってスピン偏極度を得ることができる。弾性散乱でスピンを分解するための手法はいくつか存在しており、主流な検出器としては、スピン軌道相互作用を用いる Mott 型検出器と磁化を用いる VLEED 型検出器の 2 つが存在する。以下では、それぞれの検出器について、散乱行列の観点からまとめる。

Mott 型検出器

スピン軌道相互作用では角運動量がカップルしており、右方向と左方向に散乱されるときのスピン軌道相互作用が反転することで散乱行列にスピン異方性が生じる。本論では省略するが、スピン軌道相互作用を含めた散乱過程を調べると、散乱行列は行列表現で次のように表せる [48]

$$\hat{S}_\phi^{\text{Mott}} \equiv \begin{pmatrix} f(\theta) & g(\theta)e^{i\phi} \\ -g(\theta)e^{-i\phi} & f(\theta) \end{pmatrix} \quad (3.60)$$

θ が散乱角、 ϕ が反射面からのズレ方向に関する角度 (Figure 3.11 (c)) で、 $f(\theta)$ 、 $g(\theta)$ は θ に依存する複素関数である。すると、(3.59) 式は

$$\begin{aligned} \sigma^S(\theta, \phi) &= (|f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2) \left\{ 1 - \frac{S_{\text{eff.}}(\theta)}{2i} [e^{i\phi} (P_x - iP_y) - e^{-i\phi} (P_x + iP_y)] \right\} \\ &= I(\theta) [1 + S_{\text{eff.}}(\theta) \mathbf{P} \cdot \mathbf{n}] \end{aligned} \quad (3.61)$$

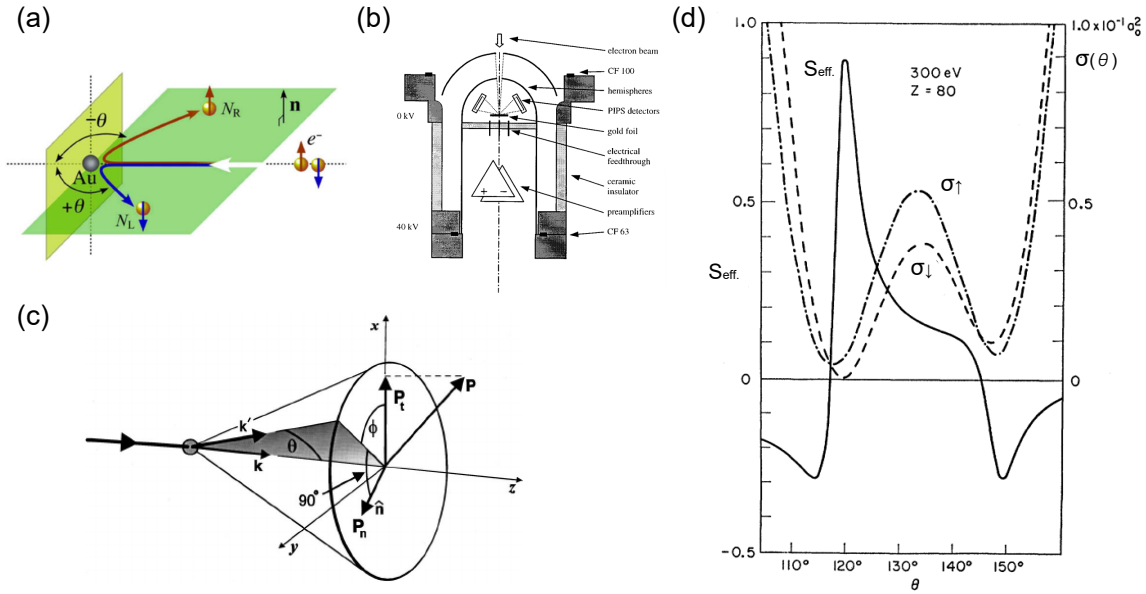


Figure 3.11: (a) 重原子に対する電子スピンの散乱 [113]。 (b) 実際に開発された Mott 検出器 (Compact Mott) の設計 [114]。 (c) 本論で考えている散乱における変数の対応関係 [115]。 (d) 計算でシミュレートされた重原子に対するスピン散乱のシャーマン関数と散乱断面積の角度依存性 (電子エネルギーを 300 eV、重原子は Hg 原子を仮定している) [116]。

$$I(\theta) = |f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2, \quad S_{\text{eff.}}(\theta) = i \frac{f(\theta)g^*(\theta) - f^*(\theta)g(\theta)}{|f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2}, \quad \mathbf{n}(\theta, \phi) = \frac{\mathbf{k} \times \mathbf{k}^S}{|\mathbf{k} \times \mathbf{k}^S|} \quad (3.62)$$

とまとめることができる。すると、 $\mathbf{n}(\phi) = -\mathbf{n}(\phi + \pi)$ であることから、

$$\begin{aligned} \sigma^S(\theta, \phi) - \sigma^S(\theta, \phi + \pi) &= I(\theta) S_{\text{eff.}}(\theta) \mathbf{P} \cdot \mathbf{n}(\theta, \phi), \quad \sigma^S(\theta, \phi) + \sigma^S(\theta, \phi + \pi) = I(\theta) \\ \therefore \frac{\sigma^S(\theta, \phi) - \sigma^S(\theta, \phi + \pi)}{\sigma^S(\theta, \phi) + \sigma^S(\theta, \phi + \pi)} &= \frac{N_l^S - N_r^S}{N_l^S + N_r^S} = S_{\text{eff.}}(\theta) \mathbf{P} \cdot \mathbf{n}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (3.63)$$

となることがわかる。 $N_l^S = N_0 \sigma^S(\theta, \phi)$, $N_r^S = N_0 \sigma^S(\theta, \phi + \pi)$ は右方向、左方向に散乱された後の電子数にそれぞれ対応する (Figure 3.11 (a))。したがって、右方向と左方向に散乱されたそれぞれの電子数を測定すれば、散乱面に垂直方向のスピン偏極度を調べることができる。ターゲットには金原子がよく用いられ、高電圧に加速した電子を金箔に衝突させた後方散乱を $\phi = 0, \pi/2$ の反射面で測定すればスピンの 2 軸まで取得できる。シャーマン関数 $S_{\text{eff.}}(\theta)$ は入射する電子エネルギー

にも依存し、干渉効果によって Figure 3.11 (d) のように複雑になるが、最もシャーマン関数が大きくなる $\theta = 120^\circ$ 周辺の後方散乱が利用されている。結果、Figure 3.11 (b) のような測定システムによって Mott 検出器は構成される。右方向と左方向に散乱された電子をそれぞれ測定することで、散乱面に対して垂直方向のスピン成分を観測する。モット検出器の弱点は、相対論効果を原理にしているため、高電圧に電子を加速させる必要から装置として不安定になりやすいこと、また後方散乱が必要で散乱確率が極端に小さいことから測定効率が小さい点が挙げられる。

VLEED 型検出器

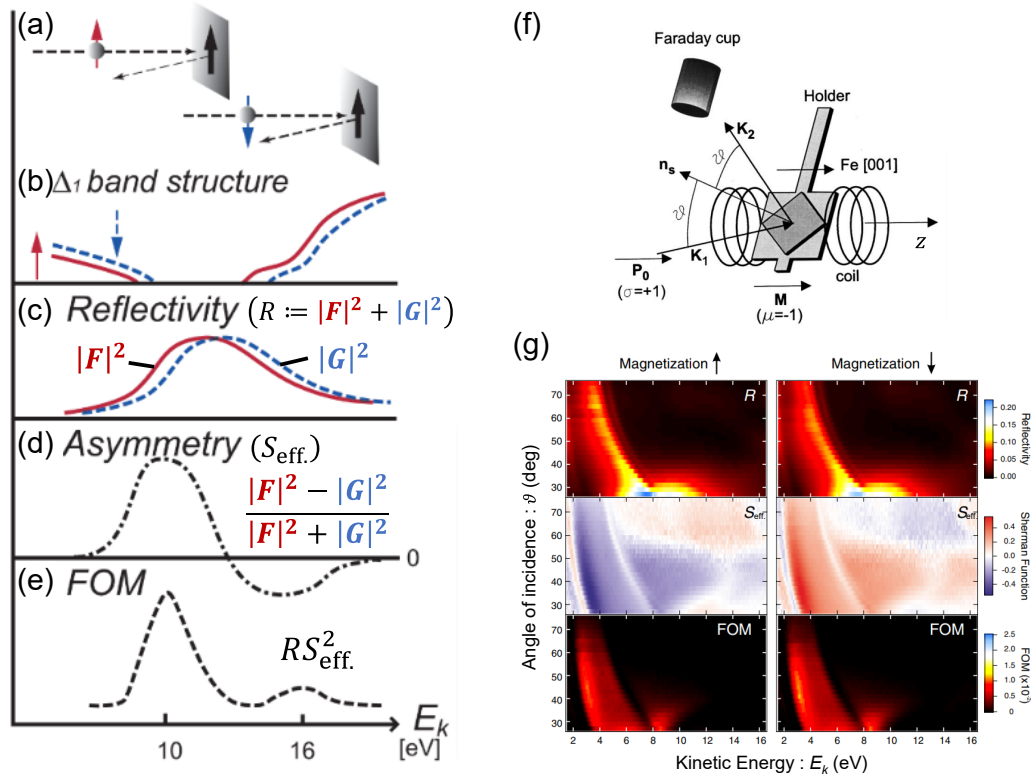


Figure 3.12: (a) VLEED 型検出器におけるスピン偏極した電子の反射、(b) スピン分裂したバンド構造、(c) スピン依存した反射率、(d) 反射率から計算される非対称度、(e) 反射率と非対称度から計算される測定効率のパラメータ (FOM) それぞれの電子エネルギー依存性 [117, 118]。 (f) VLEED 型検出器内部の一例 [119]。 (g) Fe(001) p -(1 × 1) O ターゲットの VLEED における磁化と電子線のエネルギー・入射角に依存した、電子線の反射率とシャーマン関数、および計算される VLEED 型検出器の測定効率 [120]。バンド構造に起因して、特性にエネルギー・入射角依存性が生まれる。

磁性体を用いてスピン分解測定を行うスピン分解手法は VLEED (超低速電子線回折) 型検出器と呼ばれる。VLEED は磁化したターゲットに電子を照射して、その (00) 反射を測定する。例えば Fe(001) ターゲットの場合、Figure 3.12 (b) のように非占有準位のバンドがスピン交換相互作用でエネルギー方向にバンドが分裂している。ターゲットに入射する電子の反射確率はスピンの向きに依存し (Figure 3.12 (c))、その非対称性を利用してスピン分解測定を行う。散乱行列について考えると、磁性体との相互作用ではスピン軌道相互作用と異なりスピン反転するような過程がなく、スピニアップ・ダウンの吸収・反射率のみを考慮すればよい。したがって、散乱行列には非対角成分がなく、

$$\hat{S}_M^{\text{VLEED}} \equiv \begin{pmatrix} F & 0 \\ 0 & G \end{pmatrix} \quad (3.64)$$

と表せる。 $|F|^2$, $|G|^2$ はそれぞれスピニアップ・ダウンの反射率に対応する (Figure 3.12 (c))。さらに磁化反転させたときを考えると、対称性の観点から、

$$\hat{S}_{-M}^{\text{VLEED}} \equiv \begin{pmatrix} G & 0 \\ 0 & F \end{pmatrix} \quad (3.65)$$

となることに注意する。すると、(3.59) 式から散乱断面積が

$$\begin{aligned} \sigma^S(\theta, M) &= |F|^2 + |G|^2 + (|F|^2 - |G|^2) P_{z\parallel M} \\ \sigma^S(\theta, -M) &= |F|^2 + |G|^2 - (|F|^2 - |G|^2) P_{z\parallel M} \end{aligned} \quad (3.66)$$

と計算できる。したがって

$$\begin{aligned} \frac{\sigma^S(\theta, M) - \sigma^S(\theta, -M)}{\sigma^S(\theta, M) + \sigma^S(\theta, -M)} &= \frac{N_+^S - N_-^S}{N_+^S + N_-^S} = S_{\text{eff.}}(\theta) P_{z\parallel M} \\ S_{\text{eff.}}(\theta) &:= \frac{|F|^2 - |G|^2}{|F|^2 + |G|^2} \end{aligned} \quad (3.67)$$

となり、磁化方向のスピン偏極度が求められる。 N_+^S, N_-^S は磁化が $M, -M$ における、(00) 方向に反射した電子数である。つまり、測定したいスピン方向にターゲットをそれぞれプラス・マイナスに磁化し、それぞれで測定した光電子数からスピン偏極度を求めることができる。加えて、磁性体はおおよそ面内磁化容易であることから、面内の 2 軸方向に磁化して反射率を調べれば、スピンの 2 軸成分まで

調べることができる。なお、 $S_{\text{eff.}}(\theta)$ はスピニアップ・ダウンの吸収率の非対称性を反映するためバンド構造に強く依存し、電子線のエネルギーと角度によって変化する (Figure 3.12 (g))。VLEED ターゲットは表面劣化による性能低下が問題になるが、Fe(001) p -(1×1) O (以下、Fe-O) では、酸化膜によって表面の安定化が実現されている。Fe-O では $S_{\text{eff.}}(\theta)$ が最も大きくなる 6 eV に電子線のエネルギーを調整して測定する。入射角については、Mott 検出器ほどは敏感でない点と、垂直入射で反射率が高くなること、およびスピンの 2 軸成分をできるだけ入射方向に直交させて分解したほうが 2 軸方向で高い対称性を保って測定できることから、ほぼ垂直入射で使用されることが一般的である。

3.4.2 SARPES 装置の仕組みと実験手法

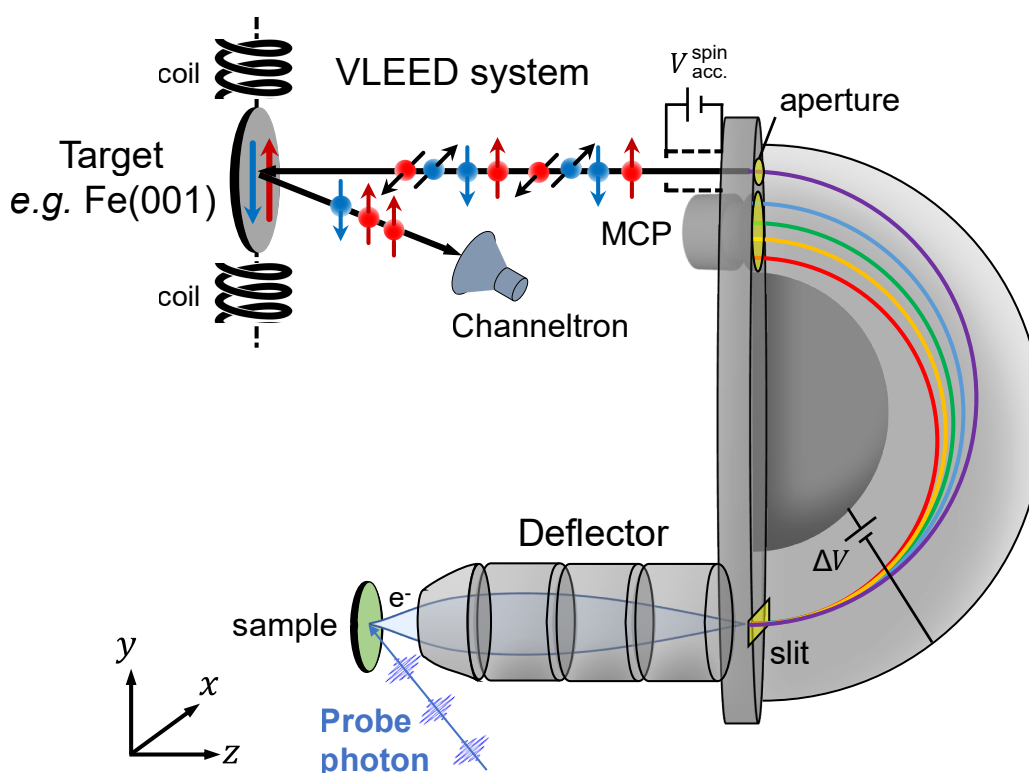


Figure 3.13: SARPES 装置の全体像。ARPES で得られる MCP の上に穴 (aperture) が空いており、そこを通った電子に対してスピン分解測定を行う。VLEED 型スピン検出器を想定しており、図では試料 y 方向のスピン偏極度を測定している。

半球型アナライザーを用いたスピン分解 ARPES の測定方法を Figure 3.13 に示す。半球型アナライザーでエネルギー・角度分解した光電子を MCP の上に開けられた穴 (アパチャー) からとりだし、スピン検出器に誘導してスピン分解測定

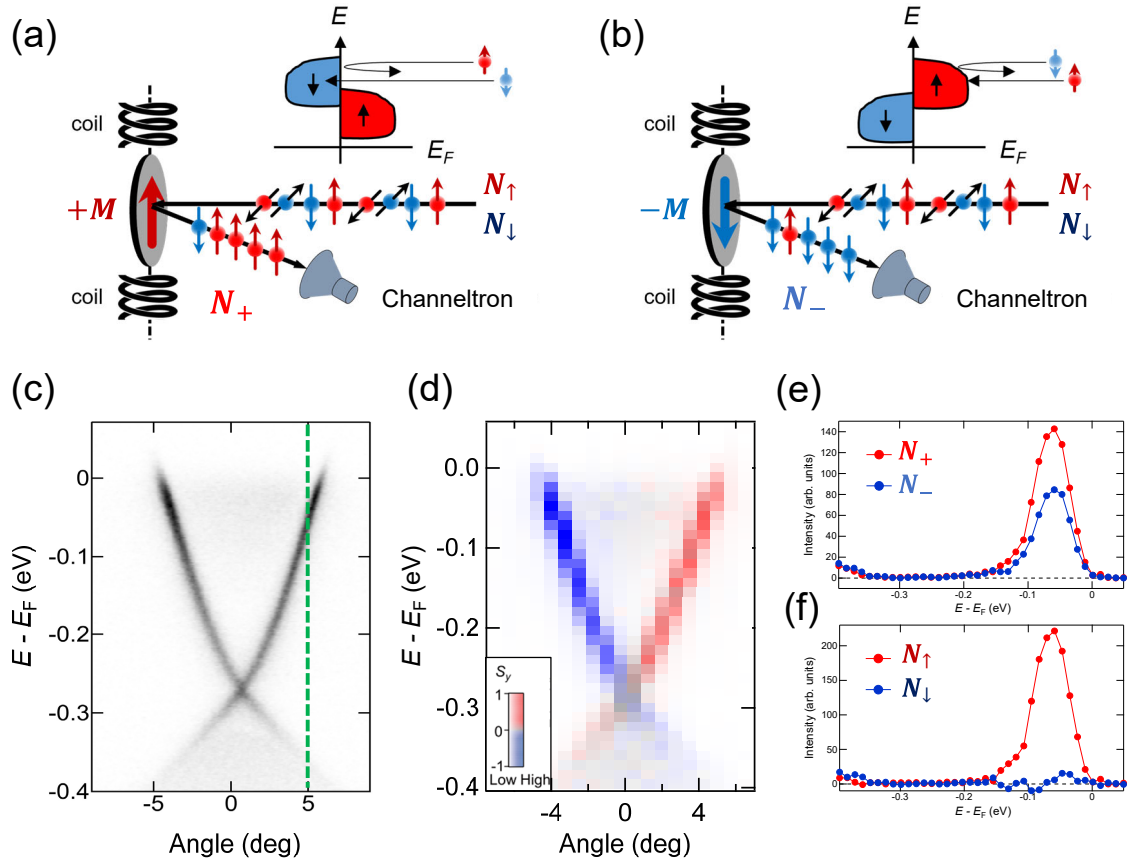


Figure 3.14: SARPES 測定では、VLEED ターゲットの磁化をプラス方向 (a) およびマイナス方向 (b) にして、それぞれの反射した電子数をチャンネルトロンで測定する。(c-f) は実際に物性研の装置 [121] で測定した Bi_2Se_3 の実験結果である。スピン分解測定はすべて試料 y 方向のスピンのについて測定している。(c) ARPES 像、(d) スピン偏極度の測定を角度分解して得られる SARPES 像、(e) プラス・マイナス方向にターゲットを磁化して得られた、(c) の緑点線上のスピン分解光電子数 $N_{y,\pm}$ のエネルギースペクトル、(f) は (e) に対してシャーマン関数を考慮した (3.68) 式から計算される、元の光電子におけるアップ・ダウンスピンの光電子数 $N_{y,\uparrow\downarrow}$ のエネルギースペクトル。

を行う。したがって、SARPES 測定のエネルギー・角度分解能はスリットの他に、アパチャーのサイズにも依存しており、適切なサイズを適時選択する。実際に測定して得られる実験結果は Figure 3.14 (c-f) のようになる。MCP からは ARPES のエネルギー・角度の 2 次元マップが得られ、スピン分解測定ではある角度点のエネルギースペクトルが得られる。VLEED で測定していることを想定し、特定の方向 x_i ($x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$) に + と - で磁化したときの反射した光電子数をそれぞれ $N_{x_i,+}$, $N_{x_i,-}$ とすると、実際に放出されている、磁化方向についてのスピン偏極光電子数 $N_{x_i,\uparrow}$, $N_{x_i,\downarrow}$ が、スピン偏極度 P_{x_i} とシャーマン関数 S_{eff} によって次の

ように書き表せる。

$$N_{x_i, \uparrow \downarrow} = \frac{1}{2}(1 \pm P_{x_i})(N_{x_i, +} + N_{x_i, -}), \quad P_{x_i} = \frac{1}{S_{\text{eff.}}} \frac{N_{x_i, +} - N_{x_i, -}}{N_{x_i, +} + N_{x_i, -}} \quad (3.68)$$

実際に実験結果として得たいデータは $N_{x_i, \uparrow}$, $N_{x_i, \downarrow}$, P_{x_i} になる。

また、スピンの角度方向を選択しているのは試料の回転角であったり、アナライザーに取り付けられている特殊な電子ディフレクター [122] を利用する。

3.4.3 SARPES 測定における統計誤差と測定効率

(3.68) 式で得られたスピン偏極度の関係式から、ARPES 測定に対する SARPES 測定の統計誤差を考える。 T を測定の積算時間、 N_{\pm} を単位時間あたりの光電子数として、 N_{\pm} の統計誤差 ΔN_{\pm} はランダムな誤差分布としてガウシアン分布に従うと考えられ、 $\Delta N_{\pm} = \sqrt{N_{\pm}/T}$ となる。このとき、スピン偏極度の統計誤差 ΔP は

$$\begin{aligned} \Delta P &= \frac{1}{S_{\text{eff.}}} \Delta \left(\frac{N_+ + N_-}{N_+ + N_-} \right) \\ &= \frac{1}{S_{\text{eff.}}} \sqrt{\left[\frac{\partial}{\partial N_+} \left(\frac{N_+ + N_-}{N_+ + N_-} \right) \right]^2 (\Delta N_+)^2 + \left[\frac{\partial}{\partial N_-} \left(\frac{N_+ + N_-}{N_+ + N_-} \right) \right]^2 (\Delta N_-)^2} \\ &= \frac{1}{S_{\text{eff.}}} \sqrt{\left[\frac{2N_+}{N_+ + N_-} \right]^2 \frac{N_+}{T} + \left[\frac{2N_-}{N_+ + N_-} \right]^2 \frac{N_-}{T}} \\ &= \frac{1}{S_{\text{eff.}}} \sqrt{\frac{4N_+N_-}{T(N_+ + N_-)^3}} \end{aligned} \quad (3.69)$$

と計算できる。 $N := N_+ + N_-$ と定義して、(3.68) 式から

$$1 - P^2 S_{\text{eff.}}^2 = \frac{4N_+N_-}{N^2} \quad (3.70)$$

と計算できることに注意すると、

$$\Delta P = \sqrt{\frac{1}{NT} \left(\frac{1}{S_{\text{eff.}}^2} + P^2 \right)} \cong \frac{1}{S_{\text{eff.}} \sqrt{NT}} \quad (3.71)$$

とまとめることができる。最後の近似式では、シャーマン関数がほとんどの場合 $S_{\text{eff.}} < 0.4$ であることから、 $P^2 \leq 1 \ll 1/S_{\text{eff.}}^2$ を用いた。さらに、 $\Delta N_{\uparrow}, \Delta N_{\downarrow}$ につい

ても計算すると、

$$\begin{aligned}
 \Delta N_{\uparrow\downarrow} &= \Delta \left[\frac{N}{2}(1 \pm P) \right] \\
 &= \sqrt{\left\{ \frac{\partial}{\partial N} \left[\frac{N}{2}(1 \pm P) \right] \right\}^2 (\Delta N)^2 + \left\{ \frac{\partial}{\partial P} \left[\frac{N}{2}(1 \pm P) \right] \right\}^2 (\Delta P)^2} \\
 &= \sqrt{\left(\frac{1 \pm P}{2} \right)^2 \frac{N}{T} + \left(\frac{N}{2} \right)^2 \frac{1}{S_{\text{eff.}}^2 NT}} \\
 &= \sqrt{\frac{1}{NT} \left[N_{\uparrow\downarrow}^2 + \frac{N^2}{(2S_{\text{eff.}})^2} \right]} \\
 &\cong \frac{1}{2S_{\text{eff.}}} \sqrt{\frac{N}{T}} = \frac{\Delta N}{2S_{\text{eff.}}}
 \end{aligned} \tag{3.72}$$

となる。最後の計算では、 $N_{\uparrow\downarrow}^2 \leq N^2 \ll N^2/4S_{\text{eff.}}^2$ となることを近似的に用いた。ここで比較のために、ARPES の光電子強度 N_0 の統計誤差を考える。実際に問題として考えるのは、強度で規格化したときの相対ノイズ (S/N 比) である。したがって、 $\Delta N_0/N_0^{\text{max}}$ と $\Delta N/N^{\text{max}}$ を比較することが重要となる。スピン分解測定における反射率を α として $N = \alpha N_0$ となることから、スピン分解後の $\Delta N/N^{\text{max}}$ に対して、

$$\frac{\Delta N_0}{N_0^{\text{max}}} = \frac{1}{N_0^{\text{max}}} \sqrt{\frac{N_0}{T}} = \frac{1}{(N^{\text{max}}/\alpha)} \sqrt{\frac{(N/\alpha)}{T}} = \frac{\sqrt{\alpha}}{N^{\text{max}}} \sqrt{\frac{N}{T}} = \sqrt{\alpha} \frac{\Delta N}{N^{\text{max}}} \tag{3.73}$$

と関係づけられる。そして、

$$\frac{\Delta N_0}{N_0^{\text{max}}} (T = T_{\text{ARPES}}) \cong \frac{\Delta N_{\uparrow\downarrow}}{N^{\text{max}}} (T = T_{\text{Spin}}) \tag{3.74}$$

となるような、同程度の誤差に至るまでの測定時間 T_{ARPES} , T_{Spin} の関係を求めると、

$$T_{\text{Spin}} \cong \frac{1}{4\alpha S_{\text{eff.}}^2} \times T_{\text{ARPES}} \tag{3.75}$$

となることがわかる。上記の関係は α , $S_{\text{eff.}} < 1$ であることから、スピン分解測定が ARPES 測定に比べて蓄積時間を長く要することを意味している。スピン分解測定では特に、測定効率のオーダーを決める係数として、次の測定効率を決める

係数 Figure of Merit (F.O.M.) : $\epsilon_{\text{F.O.M.}}$ が、

$$\epsilon_{\text{F.O.M.}} := \alpha S_{\text{eff.}}^2 \quad (3.76)$$

と定義される。この値が大きければ大きいほどに反比例して測定時間が短くなる。したがって、 $\epsilon_{\text{F.O.M.}}$ の大きさからスピン分解光電子分光の測定効率について考えることができ、Table 3.1 に各種スピン検出器の測定効率について比較した。現状では、VLEED 型検出器が最も測定効率の高いスピン分解測定手法とされている。

Table 3.1: 各種スピン分解手法の特性をまとめた。測定効率が最大になる電子エネルギーとシャーマン関数 $S_{\text{eff.}}$ 、反射率 α (散乱確率)、および測定効率 $\epsilon_{\text{F.O.M.}}$ を参考文献と共に記載した。測定効率については 3.4.3 節で詳しく議論している。

Method	Electron energy	$S_{\text{eff.}}$	α	$\epsilon_{\text{F.O.M.}}$	Reference
Mott	100 keV	0.2	3×10^{-3}	1×10^{-4}	[123]
Compact Mott	20 - 50 keV	0.1 - 0.15	1×10^{-2}	2×10^{-4}	[114, 124]
VLEED (Fe)	10 eV	0.44	0.1	2×10^{-2}	[125]
VLEED (Fe-O)	6 eV	0.2 - 0.4	~ 0.1	$\sim 1 \times 10^{-2}$	[117, 119, 121, 126]
VLEED (Co)	7 eV	0.12	0.063	8.5×10^{-4}	[127]

3.5 レーザー光と発生原理

3.5.1 レーザー光の特徴

レーザーは 1960 年に Maiman によるルビーレーザーの発振 [128] から始まり、様々な種類のレーザーが開発・研究されてきた。レーザーは自然光とは異なり、波長の広がり度が極めて狭く (単色性)、高強度、短パルス、高い指向性、優れた偏光特性などの利点を有している。そして、光の持ちうる自由度を実験的に制御することが可能になったことから、量子情報分野や光物性領域などに応用されて、その基礎科学的な研究手段になくはならない存在となっている。

特にパルスレーザーに着目すると、時間分解能はこれまで飛躍的に発展してきた [129]。モード同期法が発明されてから短パルス化の研究が加速し、様々な媒質を対象にパルスレーザー発振が達成された。近年では、Ti:Sapphire レーザーでオシレータから 5 fs の超短パルスレーザーも実現されている [130]。そして、レーザーの短パルス化によって高い尖頭値が得られるようになり、レーザーの高強度化をもたらした。高強度化はチャープパルス増幅法 [131] によるブレイクスルーもあって、現在ではパルス当たり PW 級のパルスレーザーも実現されている。また非線形光学過程による高次高調波発生としても応用され、短波長なコヒーレント光源を得ることができるようになった。短波長光源は、固体の電子励起や原子の励起測定など、様々な研究に利用されている。本論で開発する装置でも、パルスレーザーを用いた光電子分光装置を開発しており、レーザー光の優れた特性から高効率な測定が行えるようになったといえる。このように、レーザーは光の特性を極限にまで高めることのできる優れた量子状態で、物理測定において非常に重要である。

3.5.2 モード同期の原理

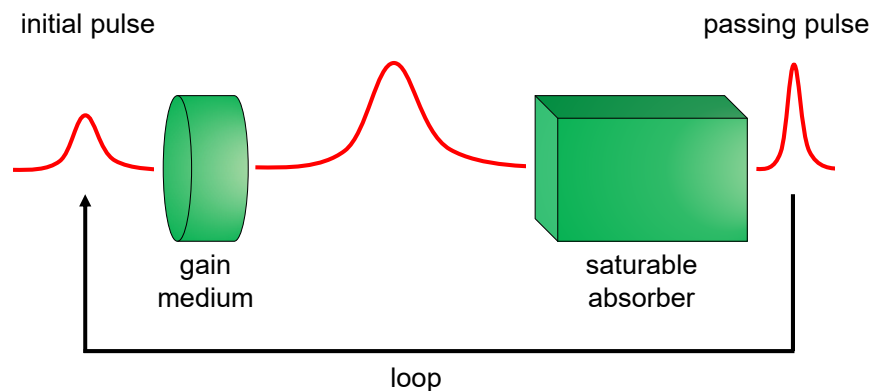


Figure 3.15: モード同期の仕組み

高強度な短パルスレーザー (パルス幅 ps 以下) を作るためには、現在モード同期法を用いていることがほとんどである。この節ではモード同期の仕組みについて説明する。モード同期の仕組みは、時間領域で考えると理解しやすい。Figure 3.15 のように、レーザー共振器の中にゲイン媒質と、飽和吸収性を持った過飽和吸収機構を取り入れる。ゲイン媒質は光を増強し、過飽和吸収機構では強度が高い領域でロスが小さく、強度の弱い領域ではロスの大きくなるような仕組みが組み込まれている。はじめに外部からの摂動によって、小さい強度でもパルス光が

発生したとする。すると、ゲイン媒質によって全体的に増幅され、さらに過飽和吸収機構を通して、強度の低い部分が吸収によって取り除かれて、この1プロセスから初期に比べてパルス幅の狭くなったパルス光が得られることになる。そして、共振器内でこれを繰り返すことによって短パルスな光が作られ、最終期には光パルスが周回を続けてゲインとロスがつり合い、定常状態になる。これがモード同期レーザーから得られる光パルスになる。このとき、モード同期レーザーから得られるスペクトルでどのような性質が得られるか調べる。なお、以後は簡単のためにパルスはガウシアン型を仮定する。モード同期レーザーはパルスが共振器を1周するごとに1つのパルスを放出するようなシステムで、レーザーの中心周波数を ω_0 、パルス幅 τ_0 、共振器長 L 、光速 c とすると、時間領域における電場成分が

$$E(t) = \sum_{n=1}^N \exp \left[-\frac{(t - n\Delta_T)^2}{2\tau_0^2} \right] \exp [-i\omega_0(t - n\Delta_T)] \exp (-i\phi_n) \quad (3.77)$$

と表せる。 $\Delta_T = L/c$ は共振器1周に要する時間、 ϕ_n は各パルスの位相成分である。これをフーリエ変換して周波数領域で考えると、

$$\tilde{E}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \{E(t) \exp(i\omega t)\} = \sqrt{2\pi}\tau_0 \exp \left[-\frac{\tau_0^2}{2} (\omega - \omega_0)^2 \right] \sum_{n=1}^N \exp [-i(\omega\Delta_T - \phi_n)] \quad (3.78)$$

と計算できる。一般的なモード同期レーザーでは、 $\phi_{n+1} - \phi_n = \phi_{CE}$ の関係があり、パルスの包絡線とキャリアの位相はパルスごとに ϕ_{CE} ずれている。 ϕ_{CE} は包絡線の群速度と位相速度が異なっていることから生じている。特に以下では、 ϕ_{CE} が一定の場合を考えることにする。このとき、スペクトル強度 $I(\omega)$ について考えると、

$$I(\omega) = |\tilde{E}(\omega)|^2 = \sqrt{2\pi}\tau_0 \frac{1 - \cos [N(\omega\Delta_T - \phi_{CE})]}{1 - \cos (\omega\Delta_T - \phi_{CE})} \exp \left[-\tau_0^2 (\omega - \omega_0)^2 \right] \quad (3.79)$$

と表せる。繰り返しパルス列が放出されるモード同期レーザーでは、 $N \rightarrow \infty$ の極限を考えることになるが、このとき Figure 3.15 (b) のようなスペクトルを描くことができ、幅 $\Delta\omega = 1/\tau_0$ のガウシアン型の包絡線に、

$$\omega = \frac{\phi_{CE}}{\Delta_T} + m \frac{2\pi}{\Delta_T} = \omega_{CEO} + m\omega_{rep}. \quad (3.80)$$

の局在したモードをもった関数となっている (Figure 3.16 (b))。ここで、 $\omega_{\text{CEO}} := \phi_{\text{CE}}/\Delta_T$ はオフセット周波数、 $\omega_{\text{rep.}} := 2\pi/\Delta_T$ は繰り返し周波数と呼ばれる。(3.80) 式からわかるように、 $\omega_{\text{rep.}}$ は周波数領域におけるモードの間隔を意味し、時間領域では繰り返し列における単位時間当たりのパルス数を意味する。そして ω_{CEO} はモードの初めのオフセット周波数に相当する。したがって、Figure 3.16 (a) のようにパルス列をもったレーザーがモード同期レーザーでは実現されることになる。なお、通常モード同期レーザーでは ϕ_{CE} は熱や振動などによって微小に揺らいでおり、 ω_{CEO} 、 $\omega_{\text{rep.}}$ もある程度の幅を持って時間的に揺らいでいることには注意が必要である。特に、 ϕ_{CE} を安定化させたレーザーは光周波数コムと呼ばれている。

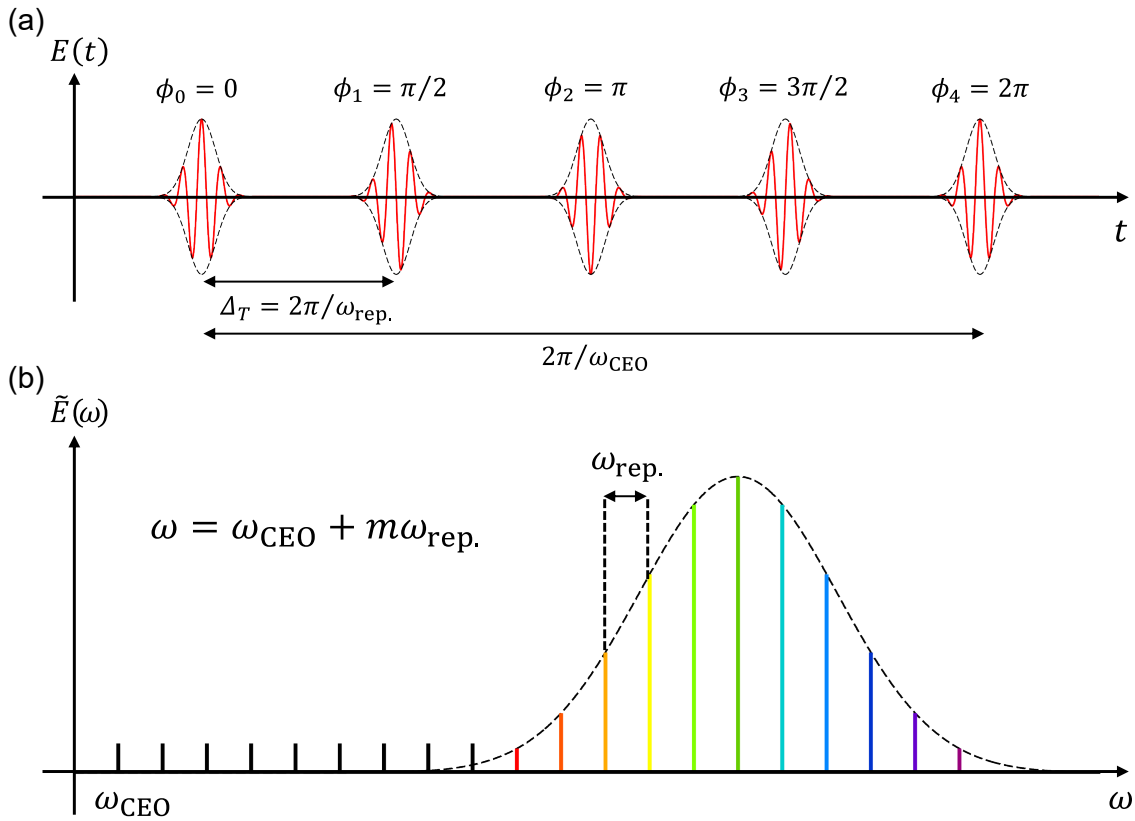


Figure 3.16: モード同期レーザーの (a) 時間領域 (b) 周波数領域のイメージ。(a) では $\phi_{\text{CE}} = \pi/2$ を仮定して描いている。

モード同期レーザーにはゲイン機構と過飽和吸収機構が必要であるが、その機構については次の能動モード同期と受動モード同期に大別される。

- 能動モード同期

オシレータに電気光学変調素子や音響光学変調素子を組み込み、共振器

長分の繰り返し周波数（またはその整数倍）に相当する周期的な光学定数の変調を強制的に加えることで、過飽和吸収機構を疑似的に形成させるモード同期手法である。外部制御でモード同期が行えるためにフィードバック制御も可能で長期的に安定しやすいが、超短パルスの形成は一般に難しいとされる。

- 受動モード同期

オシレータに強制的な外場を加えずに、内部で受動的にモード同期をかける方式で、単体で過飽和吸収機構が働く光学素子を組み込んで行われる。安定性は能動モード同期より劣るものの、モード同期が準平衡状態に達すれば準安定的な状態に落ち着き、振動や温度変調に慎重になれば十分安定的に使用できる。短パルスレーザーの受動モード同期として代表的なものは、次の Kerr レンズモード同期と非線形偏波回転によるモード同期で、本論では後者のシステムを用いている。それぞれの特徴を以下にまとめる。

1. Kerr レンズモード同期

高強度 I な光が入射したときに、屈折率 n に対する 3 次の非線形光学効果である Kerr 効果 $n(I) = n(0) + \alpha I^2$ (α は正の非線形係数) から、非線形媒質中における高強度光のレンズ効果を利用する。すなわち、強い光領域ほどレンズ効果が働いて弱い領域よりアンプの利得が大きくなり（過飽和吸収＋ゲイン）、それを共振器に閉じ込めることでモード同期が可能となる。よく固体レーザーで用いられる手法で、Ti:Sapphire レーザーでよく採用される (Figure 3.17 (a))。

2. 非線形偏波回転によるモード同期

複屈折性のある非線形媒質で起こる Kerr 効果を利用する。Kerr レンズモード同期ではレンズ効果として利用したが、こちらでは複屈折の通常光・異常光成分の光強度に依存した屈折率の変化から生じる偏光回転の光強度依存性を利用する。高強度な偏光成分ほど光の偏光が回転するので、波長板と偏光子を利用して高強度な光成分を取り出せる（過飽和吸収機構）。これにゲイン機構を加えて共振器を作れば、モード同期を行うことができる。このモード同期はファイバーレーザーでよく用いられている。ファイバーで用いられる石英などは本来複屈折性がないが、ファイバーの不均一性や曲げ応力によって複屈折性がわずかに発生することを利用している [132] (Figure 3.17 (b))。

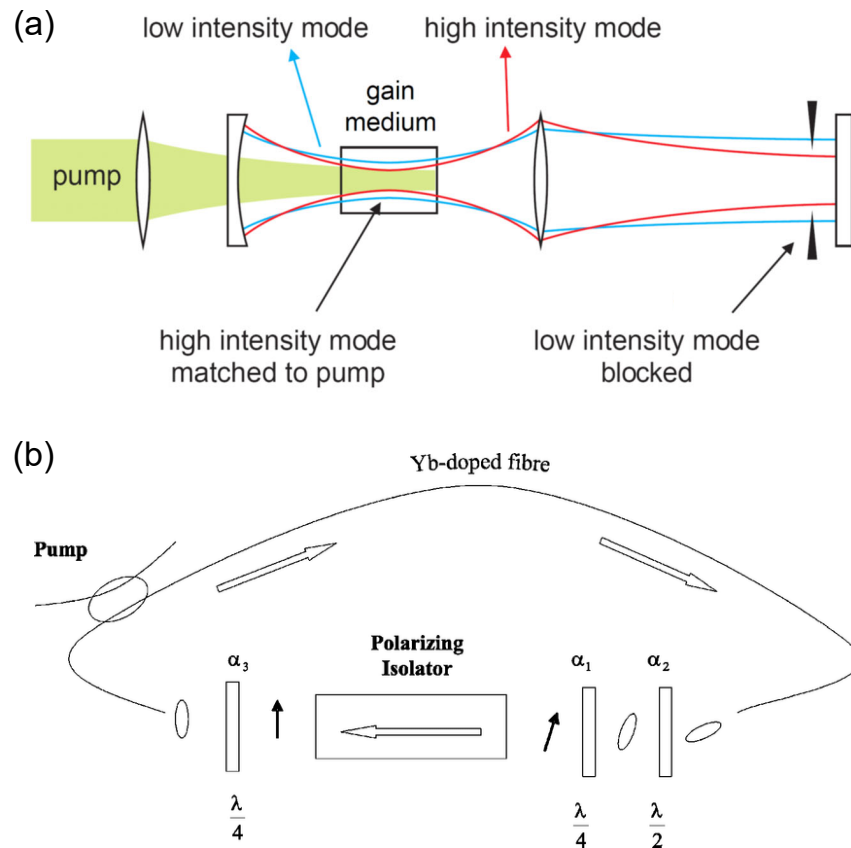


Figure 3.17: (a) Kerr レンズモード同期による Ti:Sapphire レーザーの発振。図は [133] を引用。 (b) 非線形偏波回転によるモード同期 [132]。

3.5.3 Yb: fiber レーザー

パルスレーザーにはその尖頭値の高さゆえに劣化や非線形効果によるパルス変形の問題が付きまとう。Ti:Sapphire レーザーはサファイアの優れた熱伝導率によって劣化を抑えられたことが短パルス化実現の一要因ではあるが、それでも 100 W オーダー以上の大強度化は困難である。例外的に外部共振器（エンハンスメントキャビティ）で光をため込むことで大強度なレーザーは得られるが、技術的に高度で安定性についても課題がある。特に高繰り返し光源で非線形効果まで発生させるには平均パワーを大きくして尖頭値をかせぐ必要があるが、先の熱劣化を理由に Ti:Sapphire レーザーでは難しかった。そこで近年用いられるようになったのが Yb: fiber レーザーである。Yb: fiber レーザーでは、石英ファイバーに Yb をドープした利得媒質を用いており、励起光によって反転分布を作ってシグナル光を注入すれば、誘導放出からシグナル光がアンプできる。そして Yb: fiber レーザーでは、ファイバーを通すという簡単なゲイン機構とその冷却性能の高さから長期

安定性に優れ、また以下の利点から Ti:Sapphire レーザーに比べて大きな平均パワーを得ることができる [134, 135]。

- ゲイン媒質となるファイバーを容易に長くすることができるため増幅しやすい。
- ファイバーの特性から、ポンプ光とシグナル光が完全に同軸で、かつ狭い領域に閉じ込められるため、シグナル光が反転分布と効率よくマッチングできる。
- ファイバーは円筒形状で表面積/体積比率が大きいため、放熱が容易で冷却効率が高く、高い平均パワーをもつシグナル光が伝搬しても熱損傷を抑えられる。

Yb: fiber のゲイン過程は準 3 準位系として働いており、レーザー発振に用いられる準位構造は $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ が結晶場分裂して広がった準位である。Figure 3.18 には Yb の準位構造と吸収断面積、誘導放出断面積を示した。吸収スペクトルとしては A と B にピークがあって、A : $a \rightarrow e$ (~ 976 nm)、B : $a \rightarrow f, g$ (~ 915 nm) の遷移にそれぞれ対応している。それぞれ比較すると、A の方が B よりも狭いピーク構造と、大きな吸収率を持っていることが確認できることから、A 領域を励起光に用いれば吸収率の高さから効率的に反転分布を形成でき、ファイバーの長さを抑えて分散や非線形効果を抑えられる利点がある。また、誘導放出に関する吸収スペクトルには $D : e \rightarrow b, c, d$ があり、 ~ 1030 nm を中心として比較的広いスペクトルを有する。広いスペクトルの起源は、Yb イオンにおいて電子とフォノンの相互作用による振動電子遷移の影響 [136] と考えられており、広いスペクトル幅から対応して短パルス光源に適している。したがって、 ~ 976 nm の光源で A 過程を励起し、D 過程で ~ 1030 nm のレーザーとして誘導放出を利用することが短パルス光源としては望ましい設計になる。本研究でも上記のシステムを採用した Yb: fiber レーザーを用いた。

3.5.4 高調波発生

高調波は、イオン化しない非線形分極による摂動論的な非線形分極の領域と、イオン化を伴った非摂動的な高次高調波領域の 2 つに大きく分けることができる Figure 3.19。この指標となるのはイオン化エネルギーで、希ガスでは He : 24.59 eV, Ne : 21.57 eV, Ar : 15.76 eV, Kr : 14.00 eV, Xe : 12.13 eV となっている。イオン化を伴った高調波領域では、イオン化して自由電子化した分のエネルギーを光とし

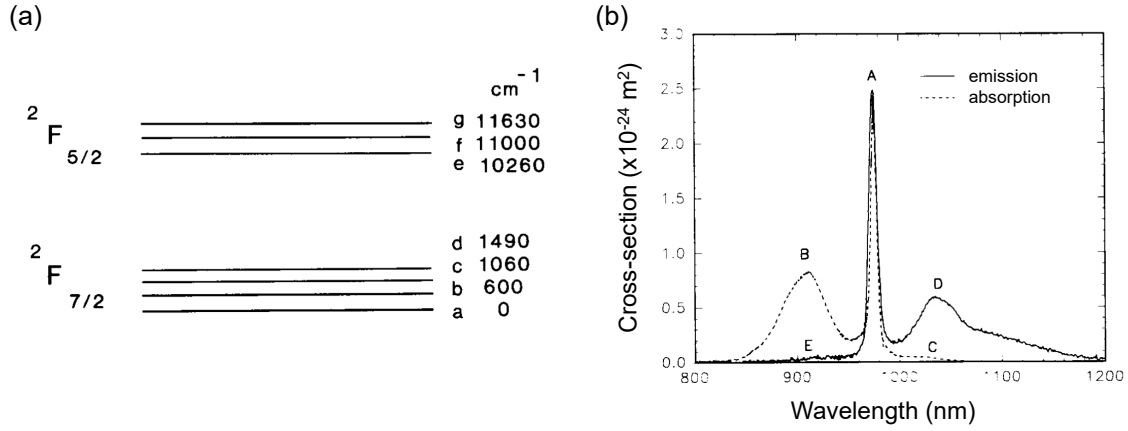


Figure 3.18: (a) Yb の準位構造。(b) Yb の吸収断面積（点線）と誘導放出断面積（実線）。図は [137] から引用。

て放出することで、高次高調波が発生する。電場中のイオン化にはさらに多光子イオン化とトンネリングイオン化に分けることができ、どちらが支配的かは電場がイオン化するためのポテンシャルを超えられるかどうかで決まってくる。これは電場振幅 E_0 の強さとイオン化ポテンシャル I_0 で定まる次の Keldysh の γ パラメータが目安となる。

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}}, \quad U_p = \frac{e^2 E_0^2}{4m\omega^2} \quad (3.81)$$

e, m, ω はそれぞれ電気素量、電子質量、レーザー振動数。特に U_p はポンデローティエネルギーと呼ばれ、電子の電場中における運動エネルギーに対応する量である。 $\gamma \gg 1$ の時は多光子イオン化による摂動論的な描像が支配的で、 $\gamma \ll 1$ の時はトンネリングイオン化による非摂動論的な効果が顕著に表れる。

物質の分極には電場 E に追従する線形成分と、それ以外の非線形成分があり、分極 P は次のように表せる。

$$P = \epsilon_0 N \left(\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \right) \quad (3.82)$$

$\epsilon_0, N, \chi^{(n)}$ はそれぞれ真空の誘電率、原子数、 n 次の非線形感受率である。 n 次の非線形成分は、周波数 ω の電場 $E = e^{i\omega t}$ に対して $E^n = e^{in\omega t}$ と周波数 $n\omega$ の高調波光発生を意味しており、波長変換が行われていることになる。なお、ガスのような等方的な媒質では、対称性の問題から $P(-E) = -P(E)$ が成立する必要があるため、 $\chi^{(2m)} = 0$ ($m = 1, 2, 3, \dots$) が成り立つ。つまり、ガスなど反転対称性が保

たれている物質では、奇数時の高調波しか観測されない。

摂動論では、非線形係数が次数とともに減少することを計算で確かめることができるが、実際に高調波を調べるとプラトー領域が観測される (Figure 3.19 (b))。これは摂動論では扱えないような非摂動領域で、原子のクーロンポテンシャルよりも十分強い電場成分領域に至っていることが原因である。プラトー領域を正確に説明するためには量子力学的な効果を取り入れた時間発展シュレディンガー方程式を解く必要がある。特に原子が δ 関数型ポテンシャルをしている場合には Backer によって解かれ、確かにプラトー領域とそのカットオフの存在を証明した [138]。こうした厳密解に対して、物理的直観にイメージできる描像は Corkum によって、次の3ステップモデルから説明されている [139]。

1. 高強度の電場によってクーロンポテンシャルがゆがみ、最外殻電子がトンネリングイオン化する（ツェナートンネリング）。
2. イオン化した電子が自由電子として振る舞って、歪んだポテンシャル上を運動する。
3. レーザーの半周期後に電子は原子核のところに戻って再度束縛され、持っていた運動エネルギーとイオン化エネルギーを高調波として放出する。

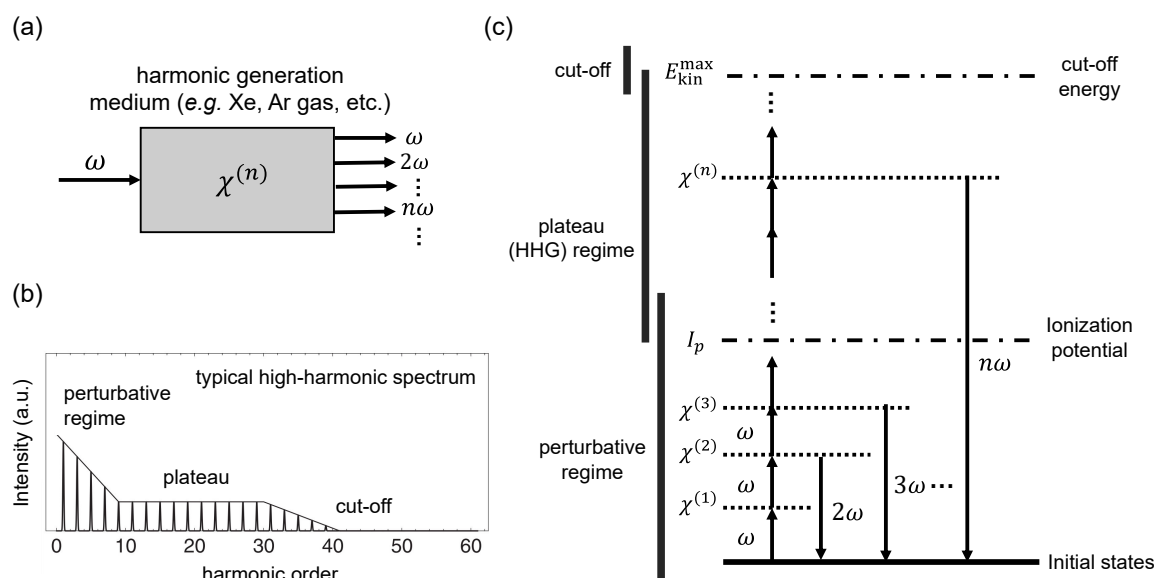


Figure 3.19: (a) 高調波発生スキーム。光が非線形媒質を通ることで、その整数倍のエネルギーに対応する高調波が生成される。(b) 典型的な高調波次数と高調波強度の関係。低次領域では摂動論的に次数が増えるにつれて強度が減少する。高次の領域では非摂動論的なプラトー領域が生じ、さらに高次になるとイオン化した電子の運動エネルギー上限 $E_{\text{kin}}^{\text{max}}$ によってカットオフが起きる [140]。(c) 高調波発生時のエネルギー準位図。光励起して非線形分極したエネルギー準位を構成し、その入射光の整数倍に対応する光を高調波として生成する。

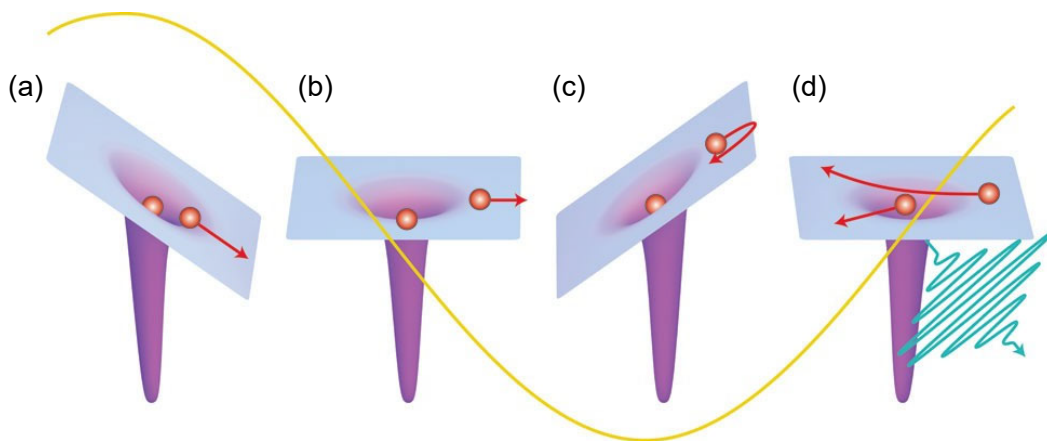


Figure 3.20: 高次高調波の3段階モデル。(a) 電子が強電場によって自由電子的な状態にイオン化して、(b,c) 電場によってイオン化した電子が加速される、(d) そして元の束縛状態に取り込まれて、高次高調波が生成される。図は [141] から引用。

Chapter 4

Tr-SARPES 装置の開発

4.1 Tr-SARPES 装置の概要

4.1.1 Tr-SARPES 装置

Tr-SARPES は前章で述べた SARPES と Tr-ARPES を組み合わせた実験装置となっており、Figure 4.1 のセットアップになる。測定可能なパラメータとしては、ARPES の光電子数とエネルギー、角度、およびスピニアップとダウンの光電子スペクトルとそのスピン偏極度、さらには時間分解測定におけるポンプ・プローブ間の遅延時間が存在する。実際の測定において、キャリアダイナミクスでは ARPES、スピンダイナミクスでは SARPES 測定をポンプ・プローブ間の遅延時間で走査しながら行う。

4.1.2 Tr-SARPES 装置の研究対象と物性測定全体における位置づけ

Tr-SARPES 装置では、次の用途が考えられる。

1. 非占有状態のスピン偏極バンド構造を決定
2. 電子のキャリア・スピンのダイナミクスをバンド選択的に同時測定
3. 光誘起したスピン偏極電子状態の直接観測

ここで、1. に関しては SARPES のほかにスピン・角度分解逆光電子分光 (SARIPES) の実験手法が存在する。SARIPES は SARPES の逆過程を調べる実験手法で、ある角度方向からスピン偏極電子を入射してその後に放出される光を分光

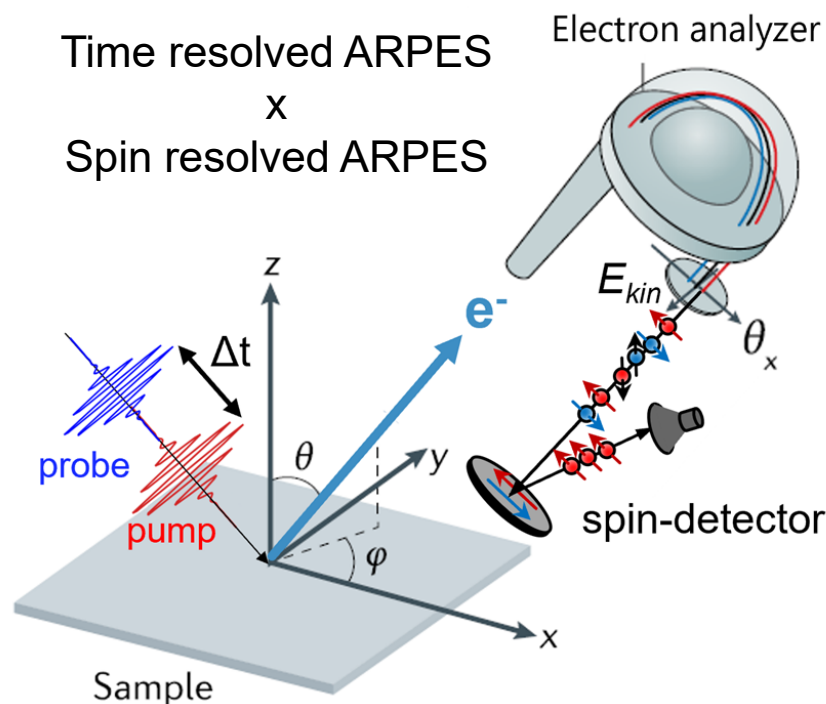


Figure 4.1: Tr-SARPES 装置の概略図。図は [142] に加筆して描いている。

する。SARPES では電子線の分解能と検出光のバンドパスフィルターで装置分解能が決定されるためにエネルギー分解能が高くなく、また測定効率も低い。そこで、 E_F 近傍の高分解能な Tr-SARPES 測定がトポロジカル物質などの電子状態に関して有力な実験手法となり得る。また、2. のスピンダイナミクスを調べる実験手法としては、これまで時間分解 Kerr 回転測定が古くから知られている。ポンプ・プローブ法を用いてポンプ光でスピン偏極した状態を励起してから、プローブ光の偏光回転角から磁化の大きさや方向を決定することができる。時間変化はポンプ・プローブ間の光学距離を変化させることで調べられる。しかしながら、Kerr 回転測定はスピン偏極については測定可能であるものの、波数依存したスピン偏極状態について感度がない。同様に 3. では例えば光誘起フロッケ状態による光誘起トポロジカル相の研究があるが、これは Tr-SARPES でのみ波数依存したスピン偏極状態および時間反転対称性の破れによって生じる面直方向のスピンが時間反転対称波数点に現れることを直接示すことができる。したがって、Tr-SARPES 装置は特に波数依存したスピン偏極状態の観測について、他に代替の効かない実験装置として位置づけられる。

4.1.3 SARPES エンドステーション

今回開発する Tr-SARPES 装置では、物性研で稼働している [121] (Figure 4.2 (a)) をエンドステーションとして導入し、ポンプ・プローブ法を組み込んだ開発を行った。本エンドステーションでは、Fe(001) $p(1 \times 1)$ -O ターゲットを使用した VLEED 型検出器を採用しており、測定効率を高めている。さらに、これまでの Tr-SARPES との差別化として、スピン測定の可能な軸が 3 軸であることが挙げられる。スピンはベクトル量であるため、3 次元的にスピン分解測定できれば、スピン偏極光電子の完全なスピン状態の決定が可能になる。これまでの Tr-SARPES 装置ではすべて 2 軸までのスピン分解しかできないエンドステーションが採用されていたため、今回 Tr-SARPES 装置が実現すれば、世界で初めての 3 次元スピン分解測定可能な Tr-SARPES 装置となる (Figure 4.2 (c))。

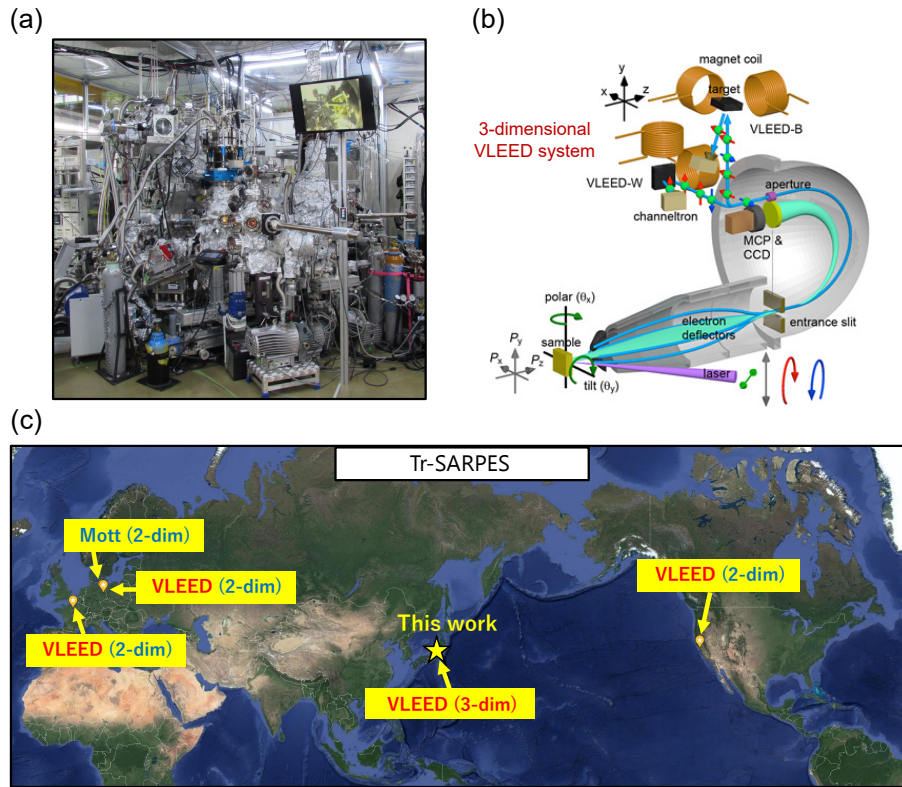


Figure 4.2: (a) Tr-SARPES 開発に導入した SARPES 装置の外観写真。(b) SARPES アナライザー [121] は VLEED が 2 つ搭載されており、各 VLEED で 2 軸までスピン分解測定できることから、一つの軸は互いの VLEED ターゲットの特性参照用として、スピンを 3 軸方向に分解できる。スピンはベクトルであるから、3 軸で分解できることは重要である。(c) これまでの Tr-SARPES 装置で採用されてきた SARPES エンドステーションのスピン分解機構を世界地図 [26] に載せて示した。Mott と VLEED の違いについては、3.4.1 節を参照。

4.2 装置の基本設計

4.2.1 Tr-SARPES における問題点と解決策

Tr-SARPES は SARPES にポンプ・プローブ法を取り入れた装置となっており、課題はその測定効率にある。測定効率の問題は SARPES と Tr-ARPES に分けて考えることができ、以下で議論する。

SARPES の測定効率

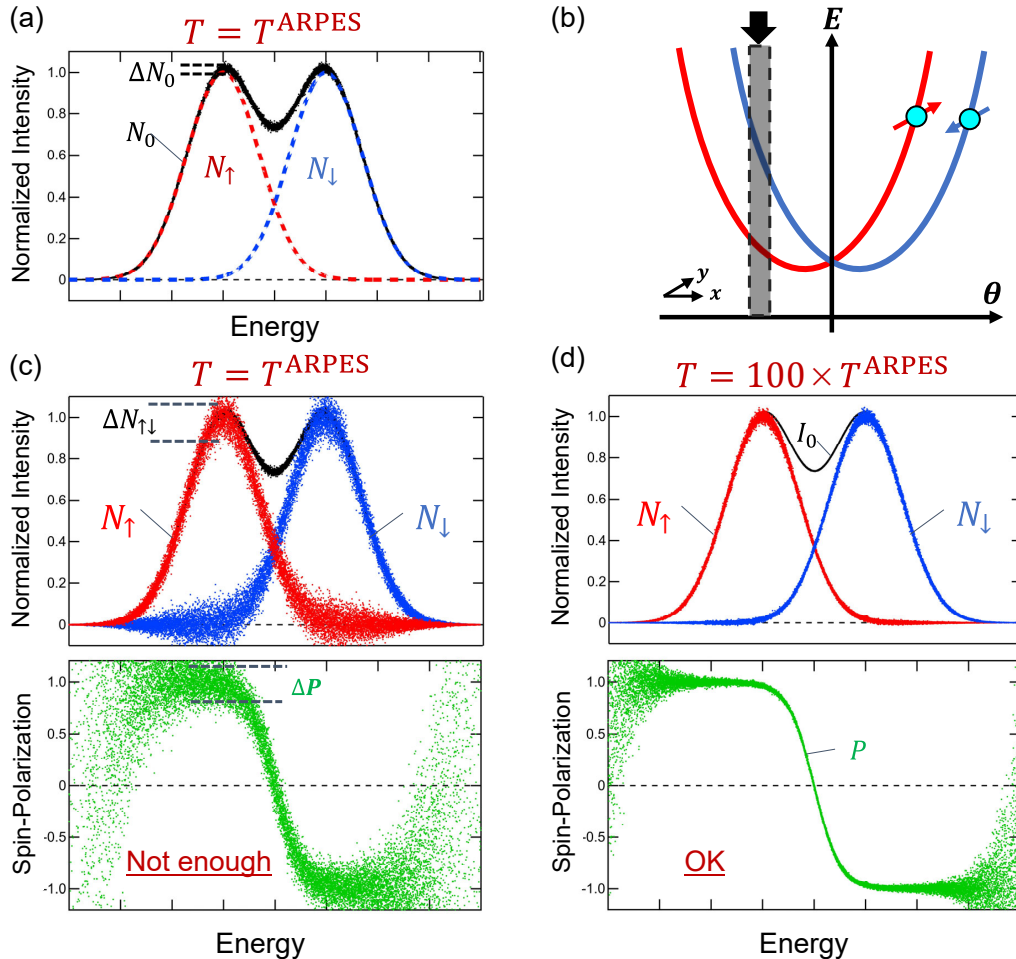


Figure 4.3: SARPES でラッシュバ表面状態を測定したときに期待される統計誤差のシミュレーション。y 方向スピンの測定を想定している。光電子強度は規格化しており、わかりやすくするためにデータ点を多くとっているが、実際の測定では測定時間を現実的な時間スケールにするためにデータ点を間引いて実験する。シミュレーションの詳細は本文中に述べた。

SARPES では、スピン偏極度 P およびスピナップ・ダウンの光電子数 $N_{\uparrow\downarrow}$ の統計誤差 $\Delta P, \Delta N_{\uparrow\downarrow}$ に対して、スピン検出器に入る前の単位時間あたりの光電子数を N_0 、測定効率を $\epsilon_{\text{F.O.M.}}$ 、測定時間を T とすると、3.4.3 節から、

$$\Delta P \cong \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{\text{F.O.M.}}}} \cdot \frac{\Delta N_0}{N_0}, \quad \frac{\Delta N_{\uparrow\downarrow}}{N_{\text{max}}} \cong \frac{1}{2\sqrt{\epsilon_{\text{F.O.M.}}}} \cdot \frac{\Delta N_0}{N_0^{\text{max}}}, \quad \frac{\Delta N_0}{N_0^{\text{max}}} = \frac{1}{N_0^{\text{max}}} \sqrt{\frac{N_0}{T}} \quad (4.1)$$

と表せた。上記の関係を使って、Fe(001) $p(1 \times 1)$ -O ターゲットの VLEED 型検出器 ($S_{\text{eff}} = 0.3$, $\alpha = 0.1$) を用いた SARPES 装置を仮定してシミュレーションを行った。シミュレーションでは、Figure 4.3 (b) のラシュバ表面状態で、黒枠領域におけるエネルギー・スペクトル測定を想定している。得られる実験結果は、光電子放出過程の効果と装置のエネルギー・角度分解能からスペクトルがブロードニングする。ここでは簡単のためにガウシアン型のスペクトルを仮定して、エネルギー・スペクトルを

$$N_0 = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}, \quad N_{\uparrow\downarrow} = N_0^{\text{max}} \exp \left\{ -\frac{(E - E_{\uparrow\downarrow}^{\text{cen.}})^2}{\sigma_{\uparrow\downarrow}^2} \right\} \quad (4.2)$$

と表す。 $E_{\uparrow\downarrow}^{\text{cen.}}$ はスピナップ・ダウンスペクトルのピークになるエネルギー位置で、 $\sigma_{\uparrow\downarrow}$ はスピナップ・ダウンのスペクトルに仮定するブロードニングの標準偏差である。そして統計誤差については、エネルギー方向に数列化 $E[n]$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) して細分化し、スピナップ・ダウンの光電子数とスピン偏極度を次の数式から表現してプロットした。

$$E[n] = E[0] + nd_E, \quad d_E := E[n+1] - E[n] = \text{const.} \quad (4.3)$$

$$\text{gnoise}(\Delta[n]) := \Delta[n] \sqrt{-2 \log(X[n])} \cos(2\pi Y[n])$$

$$N_{\uparrow\downarrow}[n] = N_0^{\text{max}} \exp \left\{ -\frac{(E[n] - E_{\uparrow\downarrow}^{\text{cen.}})^2}{\sigma_{\uparrow\downarrow}^2} \right\} + \text{gnoise}(\Delta N_{\uparrow\downarrow}[n]) \quad (4.4)$$

$$P[n] = \frac{N_{\uparrow}[n] - N_{\downarrow}[n]}{N_{\uparrow}[n] + N_{\downarrow}[n]} + \text{gnoise}(\Delta P[n])$$

(4.3) 式の gnoise 関数は Igor Pro Version: 8.0.4.2 [143] のアルゴリズムを使用しており、Box-Muller 法 [144] を用いた正規分布に従う乱数列を生成している。

Box-Muller 法に用いる一様分布の Seed ($X[n]$, $Y[n]$) 乱数列はメルセンヌ・ツイスタ [145] から得ている。なお、Box-Muller 法では 2 つの独立した乱数列を得ることができるが、ここでは 1 つの乱数列で十分なので片方だけを使用している。設定したパラメータは Figure 4.3 (c) で $N_0^{\max} = 1000$, $T^{\text{ARPES}} = 10$ 、すなわち一つのエネルギー・角度点に ARPES 強度で単位時間あたり 1000 個の光電子数を想定している。したがって、スピン検出器では単位時間当たり $0.1 \times N_0^{\max} = 100$ 個の電子が検出される (アナライザーの透過率は無視する)。単位を含めたスケールにすると、例えばスピン検出器に 1 秒あたり 100 個の光電子が、装置分解能を踏まえたあるエネルギー・角度領域で検出されており、それを各エネルギー一点で 10 秒ずつ測定する。実際の SARPES 測定でも、スピン検出器で得られる光電子数は 1 秒当たり 100 ~ 1000 個程度になる場面が経験上多く、10 kHz ~ 1 MHz の光を用いて、後述するスペースチャージ効果を抑えた光電子分光ではおよそ現実的なパラメータと考えている。そして、Figure 4.3 (c) では N_0^{\max} は同じで、測定時間だけをさらに 100 倍、すなわち各点 1000 秒の測定時間を想定しており、この時点でおおよそ解析に十分な統計誤差になる。

Figure 4.3 から明らかなように、スピン分解測定では同じ光電子強度で ARPES に対して 100 倍の測定時間要しなければ、十分な S/N を持つ SARPES データが得られない。さらに、今回用いるスピン検出器では ARPES の MCP 検出器で得られるようなエネルギー・角度領域が一度に得られるわけではなく、チャネルトロンによってあるエネルギー・角度点を 1 点ずつ取得する必要がある、スピン偏極したバンド分散まで得るためにはより一層の測定時間が要求されることになる。

Tr-ARPES の測定効率

Tr-ARPES では、ポンプ光によって非占有状態に光励起して、プローブ光によって光電子分光を行う。非占有に励起した電子状態の分布は占有の電子数よりも少なくなるので、光励起した電子状態を測定するときには効率が著しく低下することになる。低下した光電子数は光強度を上げれば補うこともできるが、ある一定の光電子数からはスペースチャージという問題が発生する (Figure 4.4 (a))。スペースチャージは光電子間の多体相互作用による効果で、複数の光電子が近くに存在する場合お互いがクーロン反発を及ぼし、観測されたバンドがエネルギー方向にシフトしたり、バンドのブロードニングが起きたりして正しく測定できなくなってしまう [149, 150]。したがって、スペースチャージ効果を抑えるために光の瞬間的なフラックスにはリミットがあり、光電子強度に限度がある。Figure 4.4 (b) には 30 kHz 光源の [147] で測定された実際の Tr-ARPES データを引用した。

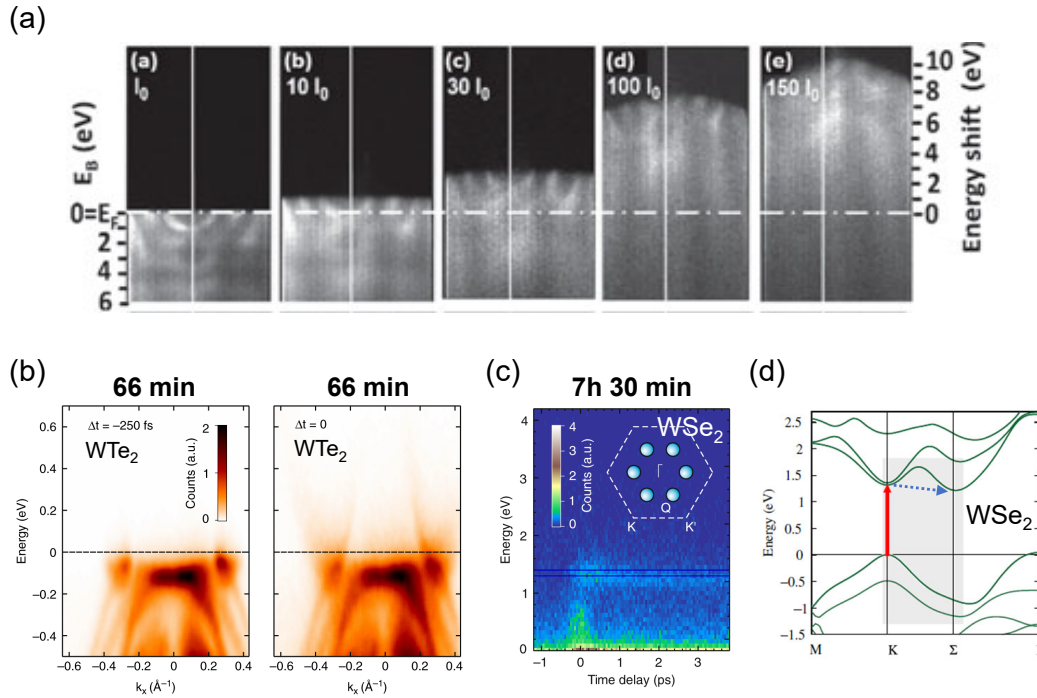


Figure 4.4: (a) 光電子分光に見られるスペースチャージの一例 [146]。ARPES アナライザーの種類や試料、光の特性によって詳細は変化するが、一般的にはエネルギー方向のシフトとバンドのブロードニングが起こる。(b,c) 近年開発された 30 kHz 光源の Tr-ARPES 装置 [147] の測定時間。(d) は (c) で測定しているダイナミクスを示しており、WS₂ における K 点から Σ (Q) 点への緩和を観測している。(d) のバンド計算は [148] より引用。

ある時間点で Tr-ARPES 像を 1 つ得るのに 1 時間程度、そしてそのダイナミクスとなれば数時間から数十時間程度の測定時間のオーダーになることが一般的である。

Yb: fiber 高繰り返し光源による解決策

スペースチャージ効果によって Tr-ARPES では利用できる光フラックスが制限されてしまっており、さらにスピン分解測定を組み合わせた Tr-SARPES では、スピン分解測定は通常の Tr-ARPES 測定に比べて 1/100 程度の測定効率になって、問題が顕在化してしまう。この問題はパルス光である限り避けることはできない。スペースチャージによる光強度の問題を克服する唯一の手段は光の繰り返し数を上げることである。パルス毎に真空中へ放出される時間的に圧縮された電子がスペースチャージの起源であるので、パルスあたりの光電子数を抑えて、繰り返し数分の単位時間当たりの光電子数を増やすことで、測定効率の大幅な短縮が期待

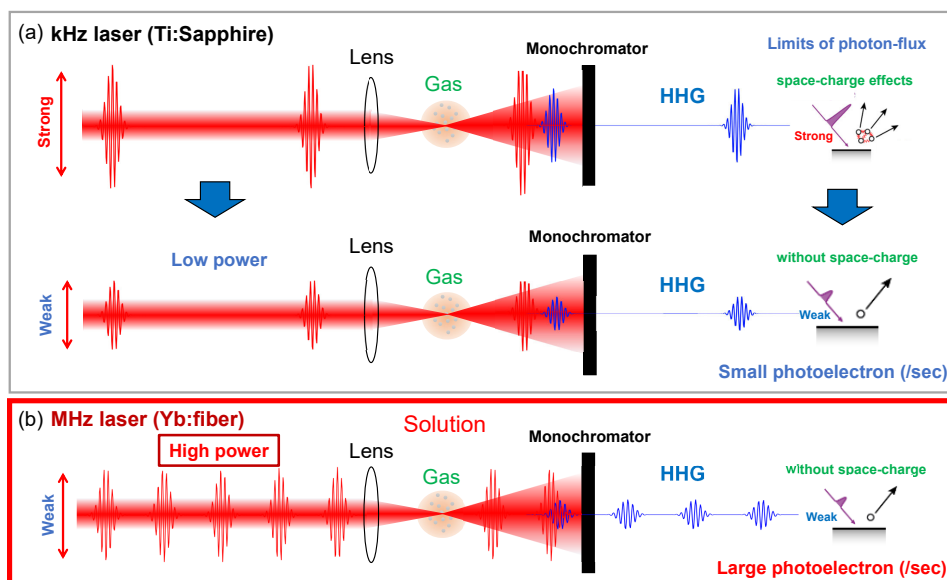


Figure 4.5: Tr-SARPES 測定の繰り返し数に関する問題点と解決策。(a) 従来の \sim kHz オーダー光源を用いた光電子分光は、スペースチャージの問題で光強度に制限があり、スピン分解までは難しい。(b) そこで、 \sim MHz 帯の高繰り返し光源を導入し、Tr-SARPES 測定効率の問題克服を試みた。

できる (Figure 4.5)。ところが、これまでの一般的な Tr-ARPES では Ti:Sapphire レーザー光源のパルスレーザーが用いられており、Ti:Sapphire レーザーの増幅可能な平均パワーが ~ 10 W 程度になってしまうことから、高次高調波発生に必要なパルスエネルギーを確保するために繰り返し数は $1 \sim 250$ kHz 程度に制限されることが一般的であった (Figure 4.6 (a))。Ti:Sapphire レーザーでスピン分解測定する場合、スペースチャージ効果による問題から現実的な測定時間でスピン分解測定まで行うことは困難である。

そこで本研究では、新たに Yb: fiber ベースの高繰り返しレーザーを取り入れた Tr-SARPES を開発し、問題克服を目指した。Yb: fiber レーザーは光ファイバーに Yb を添加した媒質を用いており、優れた熱特性から Ti:Sapphire レーザーの 10 倍以上の平均パワーを確保することができる。 \sim MHz オーダー以上の高繰り返しでも十分な光強度を実現できることから、プローブ光源に必要な高次高調波発生も十分利用でき、実際に近年の Tr-ARPES では Yb 添加レーザーを取り入れた高繰り返し光源が利用されてきている (Figure 4.6 (c))。

Tr-SARPES として Ti:Sapphire レーザーと Yb: fiber レーザーを比較すると、Figure 4.6 (b) のように、10 kHz 発振の Ti:Sapphire レーザーと Tr-ARPES の組み合わせと同等の測定効率で、1 MHz Yb: fiber レーザーによる Tr-SARPES 測定が行えると考えられる。これまで、Tr-SARPES では Yb: fiber レーザーを取り入れた開発例がな

く、本研究で開発できれば測定効率の優れた装置開発が実現できる。

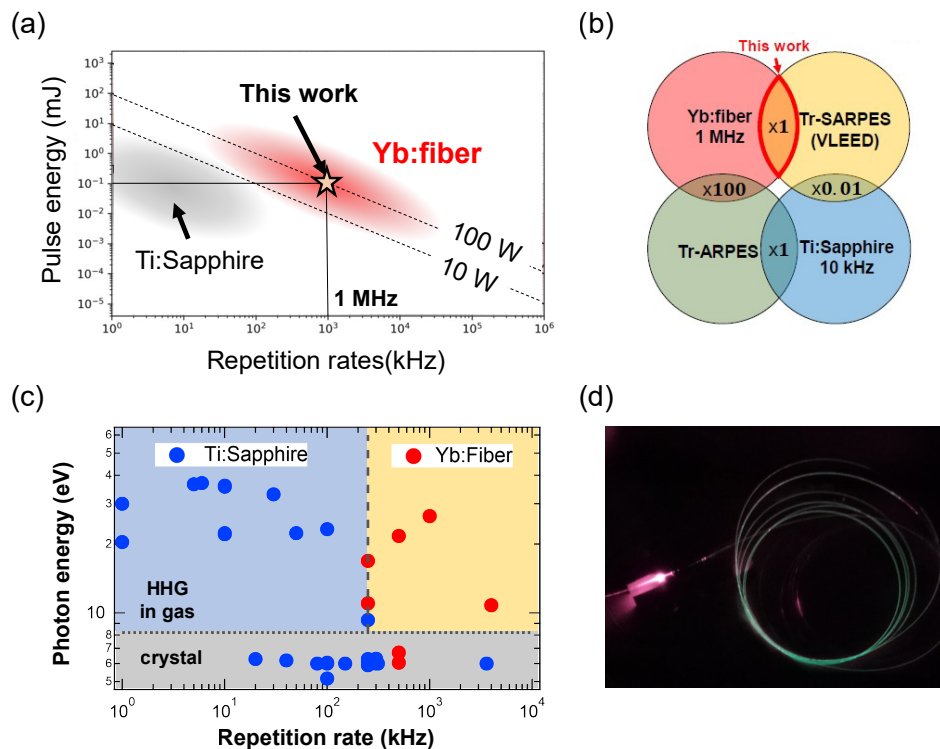


Figure 4.6: (a) Ti:Sapphire レーザーと Yb: fiber レーザーの繰り返し数に対するパルスエネルギーの比較 [134]。Yb: fiber レーザーでは、高繰り返しでかつ Ti:Sapphire レーザーと同等のパルスエネルギーを出力できる。(b) Tr-SARPES と Tr-ARPES、そして Yb: fiber レーザーと Ti:Sapphire レーザーの各組み合わせに応じた測定効率の比較。測定効率はあるエネルギー・角度点 1 点で測定したときの比較である。10 kHz 光源の Tr-ARPES が 1 MHz の Tr-SARPES 測定の効率と同等になり、繰り返し数 1 MHz の Yb: fiber レーザーを組み合わせさせた Tr-SARPES の実験が現実的であることを示している。(c) これまで開発されてきた Tr-ARPES 装置の繰り返し数に対する光子エネルギーの関係。データ点は Table 4.3 を用いている。図から明らかのように、Yb: fiber 光源では高繰り返しと高エネルギーを両立したプローブ光源が実現されている。(d) 実際に使用している Yb: fiber の写真。このように、細長い Yb 添加されたファイバー中を光が通り、アンプされる。

4.2.2 10.7 eV レーザーによる広範囲な波数空間観測と透過材料

物質の全ブリルアンゾーンを測定できるようになることは、物性の完全な理解に必要で、実際にスピン・バレー物質などブリルアンゾーン端での光励起によるスピン偏極状態観測が重要となる。したがって、広い波数空間を観測できるような光源が求められるが、光電子分光においては、プローブ光の光子エネルギー

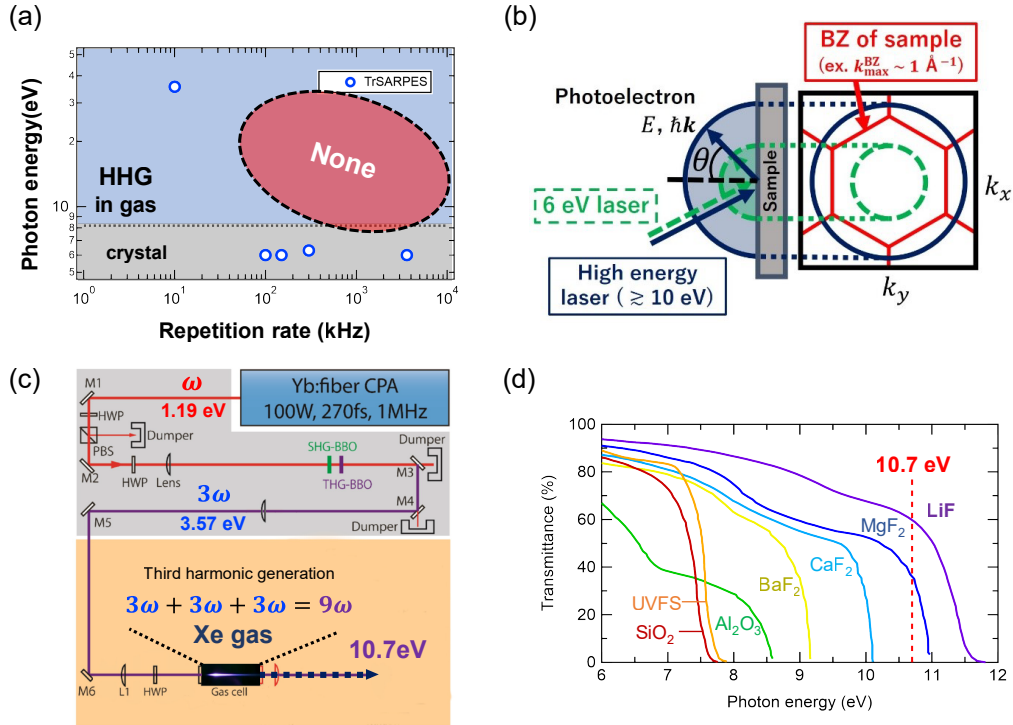


Figure 4.7: (a) これまで実現されてきた Tr-SARPES 装置の繰り返し数に対する光子エネルギーの分布。明らかなように、MHz オーダーの高繰り返しで 10 eV 程度以上の光子エネルギーを両立した装置がなかった。(b) 光子エネルギーに対する観測可能な波数領域。これまでの Tr-SARPES で主流だった 6 eV レーザーで観測可能な波数領域は典型的なブリルアンゾーンサイズ $\sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ より小さく、10 eV 以上の全ブリルアンゾーン観測可能な光源が求められた。(c) 10.7 eV レーザー発生に用いた光学系 [151]。Yb: fiber レーザーの基本波 1.19 eV から BBO 結晶を用いて 3.57 eV まで 3 倍波を取り、さらに Xe ガス中での 3 次高調波発生から 10.7 eV レーザーを得ている。(d) 各ガラス材料についての光子エネルギーに対する透過率の関係。透過率のデータは [40, 152] から引用。

($\hbar\omega_{\text{probe}}$) の高さが観測可能な波数空間を決める。したがって、本研究の目的として、ブリルアンゾーンの一般的なオーダーである $\sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ 以上の波数空間を測定可能にするためには、10 eV 程度以上のプローブ光が必要である (Figure 4.7 (b))。

しかしながら、これまでの Tr-SARPES では 6 eV 光源が主流で、10 eV 以上の高エネルギー光源を採用している装置でも繰り返し数が 10 kHz と低い装置しかなかった (Figure 4.7 (a))。これは、高い $\hbar\omega_{\text{probe}}$ では高調波の媒体として固体が選べなくガスを媒質に用いることになるが、ガス媒質は固体よりも密度が低いこともあって発生効率が低く、高繰り返し光源ではパルス当たりのエネルギーが小さくなって、高い光子エネルギーと高繰り返しの両立ができなかったことによる。そこで、高繰り返しでかつ高エネルギー光を発生できる Yb: fiber 光源を世界に先駆

けて採用することで、高効率な Tr-SARPES 装置の実現を目指した。本装置では、Figure 4.7 (b) で示すように、Yb:fiber 光源で発生させた 1 MHz の基本波から 3 倍波をとって、さらに Xe ガスでの 3 次高調波発生から 10.7 eV レーザーを得ている。10.7 eV としたのは、Figure 4.7 (d) にあるように、窓材の存在がある。現在最もバンドギャップの大きいガラス材料は LiF であるが、その透過率限界は 11 ~ 12 eV に存在しており、10.7 eV は利用可能なほぼ限界の光子エネルギーとなっている。LiF 材料が使用できれば真空窓やレンズ材料に適用できるため、光学系の幅が広がる。さらに、MgF₂ まで利用できることは重要で、複屈折性のある MgF₂ 材料では波長板を開発できるため、2.3 節で述べたような、軌道選択的な測定が可能になる。実際に、今回の開発では LiF と MgF₂ を最大限に生かした光学系を製作している。

4.3 高繰り返し Yb:fiber 光源と 10.7 eV レーザーの発生機構

4.3.1 オシレーター

光源のオシレーターは Figure 4.8 (a) の構成になっている [153]。3.5.2 節で述べた受動的モードロックの非線形偏波回転を用いてパルス発振している。このオシレーターでは、Yb がドープされた石英コアを持つシングルモードファイバー (YDF : Yb-doped fiber) がゲイン媒質にあたる。そして、過飽和吸収機構はシングルモードファイバー (SMF : Single mode fiber) や YDF 中の微量な不均一性や曲げ応力による複屈折性を利用している。複屈折性を伴う非線 Kerr 回転から強度依存した偏光回転が起こり、波長板と偏光子で取り出すことで強度の高いパルスが生き残る。また、グレーティング対はファイバー中で起こる 2 次分散のチャープを保証するための機構である。繰り返し数はオシレーターの 1 ループにおける長さで決まる。1 MHz 発振させる場合には 200 m 程度必要で、これはファイバー中の非線形分散や機械的強度、安定性の問題から現実的でない。本オシレーターでは、現実的な長さで 1 m 程度に調整して 89 MHz で発振させた後、音響光学素子 (AOM : Acousto-optic modulator) によって繰り返し数を 1 MHz に変調している。

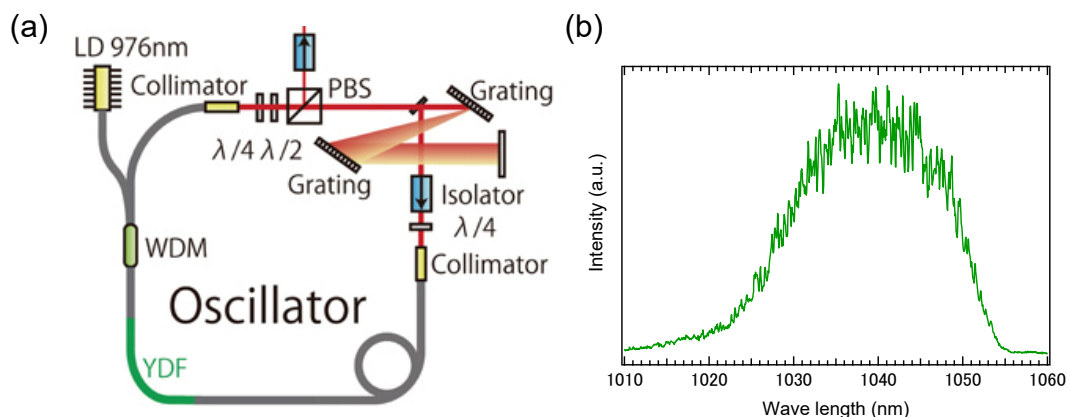


Figure 4.8: (a) 使用した Yb:fiber 光源のオシレータの構造 [153]。 (b) 実際に測定した Yb:fiber 光源からの波長スペクトル。ノイズはスペクトルの測定装置に由来する。

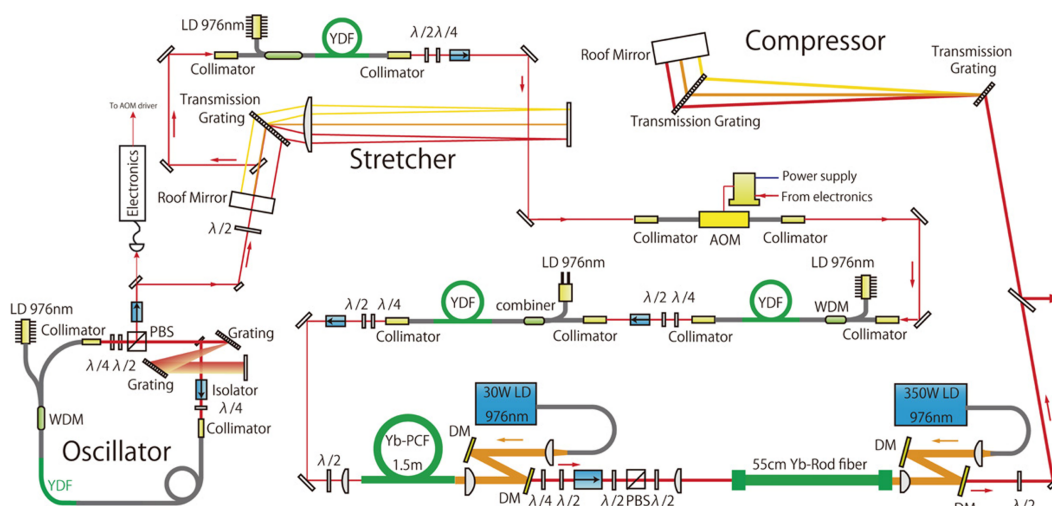


Figure 4.9: 使用した Yb:fiber 光源のチャープパルス増幅法を用いたアンプ機構 [153]。

4.3.2 アンプ機構とチャープパルス増幅法

プローブ光として高次高調波発生を用いることから、光源には大きなパルスエネルギーが要求されるため、オシレータの弱い光では不十分である。そこで、レーザーをアンプする必要がある。光が高強度になればなるほど、ファイバー中での非線形性からパルスに大きな非線形位相が入って自己位相変調 (SPM : Self phase modulation) 等が起こってしまい、本来の光スペクトルが変化してしまう。そこで、チャープパルス増幅 (CPA : Chirped pulse amplifier) 法を用いる。アンプする前に恣意的に負分散を与えてパルスの尖頭値を抑えながらアンプすることで非線形性を抑え、最後に正の分散を与えて分散補償する。Figure 4.9 には Yb:fiber

光源の全体像を示した。光パルスが通る順に、それぞれの機構を述べる。

1. オシレータ 89 MHz の 1.19 eV パルスレーザーを発生させる。この段階でパワーは 25 mW 程度である。
2. ストレッチャーパルスに正の分散を与えてパルス幅を伸ばし、レーザー強度の尖頭値を下げる。
3. プリアンプ 1 段のアンプでハイパワーに増幅させようとするとも励起光を上げる必要があるが、相対的にシード光が弱くなり、励起光によって作られた反転分布が解消されず、自然放射増幅光 (ASE : amplified spontaneous emission) が起こってしまい、インコヒーレントな連続波が混ざってしまう。そこで、アンプを複数回に分けて段階的にアンプする必要があり、本システムではメインアンプの前に 3 段で増幅して、オシレータの 25 mW から 500 mW 程度まで増幅している。
4. 音響光学素子 (AOM) 繰り返し数を 89 MHz から 1 MHz に変調する。1 段のプリアンプ後に設置されている。
5. メインアンプ 10 ~ 20 W 程度までレーザーを増幅させる。こちらはプリアンプと違って、非線形性を抑えるように断面積の大きなフォトニック結晶ファイバーを用いている。フォトニック結晶ファイバーでは光ファイバーの断面に周期的に高屈折率媒体が配列されていて、太いファイバーで問題になるマルチモード伝搬をシングルモード伝搬させる効果がある。
6. コンプレッサーストレッチャーと同じ絶対値の負分散を与えて、群速度分散 (チャープ) を元に戻す。
7. 2 つの BBO (β -BaB₂O₄) 非線形光学素子 (type-I) 素子で 3 倍波 (THG) の 3.57 eV レーザーを発生させている。複屈折性を利用したフェーズマッチング機構を用いており、3 偏光を面内 (e)・垂直 (o) 成分に分けて生成過程を示すと、
 - 1.19 eV ($\omega(o)$) の倍波 (SHG) で 2.38 eV ($2\omega(e)$) 光を生成 ($\omega(o) + \omega(o) \Rightarrow 2\omega(e)$)
 - $\omega(o)$ と $2\omega(e)$ の和周波発生から 3.57 eV ($3\omega(o)$) を生成 ($\omega(o) + 2\omega(e) \Rightarrow 3\omega(o)$)

として合成している。

4.3.3 10.7 eV レーザーの発生と位相整合

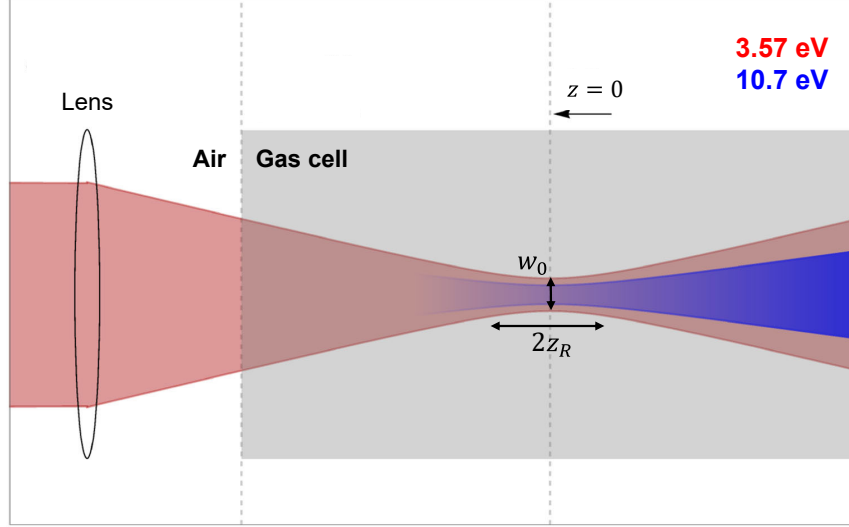


Figure 4.10: Xe ガスセル中における 3 次高調波発生の概略図。レンズで Xe ガス中に集光され、集光点近傍で 10.7 eV レーザーが発生する。図は [154] から引用・加筆して作製。

10.7 eV (9ω) レーザーは、Xe ガスセル中に 3.57 eV (3ω) レーザーを集光させることで 3 次高調波発生させて得ている (Figure 4.10)。3.5.4 節から、10.7 eV が Xe のイオン化エネルギーより小さく、また Keldysh パラメータは今回の実験系で 1 より十分大きいと、イオン化を伴わない摂動論的な非線形分極に起因した 3 高調波発生が起こっていると考えられる。ここで、発生した 10.7 eV レーザーはそれぞれの Xe 原子で発生しており、それぞれの高調波が干渉しあうために位相整合が保たれなければマクロに光が出力されない。ここで、発生している位相不整合は、ガウシアンビーム集光による Guoy 位相と、ガスの屈折率分散に伴う 3.57 eV と 10.7 eV 屈折率の違いによる位相不整合の 2 つである [155, 156]。まず Guoy 位相について述べると、ガウシアンビームを集光したとき、電場 E は円筒座標系で次のように導ける [157]。

$$E(r, z, t) = E_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp \left\{ i \left[k(\omega)z - \omega t - \phi(z) \right] - r^2 \left(\frac{1}{w^2(z)} - \frac{ik(\omega)}{R(z)} \right) \right\}$$

$$k(\omega) = n(\omega) \frac{\omega}{c}, \quad w(z) = w_0 \left(1 + \frac{z^2}{z_R^2} \right), \quad \phi(z) = \arctan \left(\frac{z}{z_R} \right), \quad R(z) = z \left(1 + \frac{z_R^2}{z^2} \right)$$

(4.5)

ここで $n(\omega)$ は光の屈折率、 w_0 はレンズ集光地点の最小ビーム径となっており、

十分遠方のビーム発散角 ϑ_{div} に対して $w_0 = \vartheta_{div} z_R$ の関係がある。 z_R は集光におけるレイリー長で、 $z_R := (2\pi w_0)^2 / \lambda$ と定義される。 $\phi(z)$ は集光前後で位相が π 変化しており、この位相成分が Guoy 位相と呼ばれている。以下では光の波面 $R(z)$ による作用を無視して、 $r = 0$ 軸上で考える。集光された光の波数 $k_F(\omega, z)$ は、位相項を z で微分することで得られて、

$$k_F(\omega, z) = k_0(\omega) - \frac{z_R}{z_R^2 + z^2} \quad (4.6)$$

と表せる。ここで、3 倍波との位相不整合 $\Delta k_F^{\text{THG}}(\omega, z)$ を考えると、

$$\Delta k_F^{\text{THG}}(\omega, z) = k_F(3\omega, z) - 3k_F(\omega, z) = \Delta k(\omega) + \frac{2z_R}{z_R^2 + z^2} \quad (4.7)$$

と表せる。ここで $\Delta k(\omega)$ は、

$$\Delta k(\omega) := n(3\omega)k(3\omega) - 3n(\omega)k(\omega) = k(3\omega)[n(3\omega) - n(\omega)] \quad (4.8)$$

である。位相整合が完全に保たれてマクロにコヒーレントな干渉が起こる条件は $\Delta k_F^{\text{THG}}(\omega, z) = 0$ である。しかし、これは z に依存しているために集光点近傍で変化しており、完全な位相整合を行うことはできない。ただ、完全な位相整合でなくとも集光点近傍全体として位相整合がおおよそ成立すれば部分的にでも 3 倍波同士が干渉し、光強度を増幅できる。この時の条件を非常に簡略化して考えると、次のように近似的に捉えられる。

$$\int_{-z_R}^{z_R} dz \Delta k_F^{\text{THG}}(\omega, z) \cong 0 \Rightarrow \Delta k(\omega) \cong -\frac{(\pi/2)}{z_R} \sim -\frac{1}{z_R} \quad (4.9)$$

また、位相整合に関して 3 倍波強度 $I_{3\omega}$ の比較的厳密な計算も行うことができ、レイリー長がガス媒質のある長さより十分短ければ、[158, 159] を参照すると、

$$I_{3\omega} = \frac{\omega^4}{432\pi^2 \epsilon_0^2 c^2} \left| N_{\text{Xe}} \chi_a^{(3)}(\omega) \right|^2 I_\omega^3 |F(2z_R \Delta k)|^2 \quad (4.10)$$

$$F(2z_R \Delta k) = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{e^{-iz_R \Delta k \xi}}{(1 + i\xi)^2}, \quad |F(2z_R \Delta k)|^2 = \begin{cases} \pi^2 (2z_R \Delta k)^2 e^{2z_R \Delta k} & \Delta k < 0 \\ 0 & \Delta k > 0 \end{cases} \quad (4.11)$$

と表せる。なお、真空の誘電率を ϵ_0 、3.57 eV の光強度を I_ω とし、 $F(2z_R\Delta k)$ は位相整合関数と呼ばれる。したがってより正確な計算からは、 $I_{3\omega}$ が最大値を取る条件として $\Delta k = -1/z_R$ となることがわかる。ここで、ガスの屈折率 $n(\omega)$ は数密度 N_{Xe} に対して $n(\omega) = 1 + N_{\text{Xe}}\chi_a^{(1)}(\omega)$ ($\chi_a^{(1)}(\omega)$ は Xe 原子あたりの線形感受率) となることから、

$$\Delta k(\omega) = N_{\text{Xe}}C(\omega), \quad C(\omega) := \frac{3\omega}{c} \left[\chi_a^{(1)}(3\omega) - \chi_a^{(1)}(\omega) \right] \quad (4.12)$$

と表せることは重要である。 $C(\omega)$ は Xe 原子に依存する微視的な分散特性だけで決まることから、ガス圧を調整することで $\Delta k(\omega)$ をチューニングできる。したがって、 $C(\omega) < 0$ ($n(3\omega) < n(\omega)$) であれば、Xe のガス密度を調整することで位相整合を最大化できる。 $n(3\omega) < n(\omega)$ はすなわち、屈折率における光子エネルギー方向の負分散が条件となる。ここでガスの屈折率分散について考えると、次の正常分散と異常分散に大別される。

- 正常分散

次の Cauchy 則が成り立つ [160]。

$$n(\omega) = 1 + A \left(1 + B\omega^2 \right) \quad (4.13)$$

A, B は正の定数である。

- 異常分散

共鳴エネルギー ($\omega_i, i = 1, 2, 3, \dots$) 近傍に起きる特異な屈折率分散で、次の Sellmeier 則

$$n(\omega) = 1 + \sum_{i=1} \frac{A_i}{\omega^2 - \omega_i^2} \quad (4.14)$$

が知られている [160]。 A_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) は正の定数である。Figure 4.11 (a) にその屈折率分散を示した。

正常分散領域では明らかに位相整合を起こせない。そこで、異常分散が重要になる。共鳴エネルギーより少し高いエネルギー位置に 3 倍波のエネルギーを設定すれば、 $n(3\omega) < n(\omega)$ が成り立つ場合がありえる。Xe をはじめ、希ガスにおいてはこのような負分散関係が成立する領域が存在し、Figure 4.11 (b) のように纏められている。今回用いる 10.7 eV レーザーは Xe : $5s \rightarrow 7s^{1/2}$ の共鳴励起 (117.0 nm) より少し高いエネルギーにあることで、位相整合条件を満たせるようになった。

ている。光源から振り返ってみると、Yb の発振可能な光子エネルギー (1.19 eV) の 3 倍波 (3.57 eV) がちょうどこの条件を満たしていたため、Xe ガスで 3.57 eV の 3 次高調波である 10.7 eV が利用できていることになる。

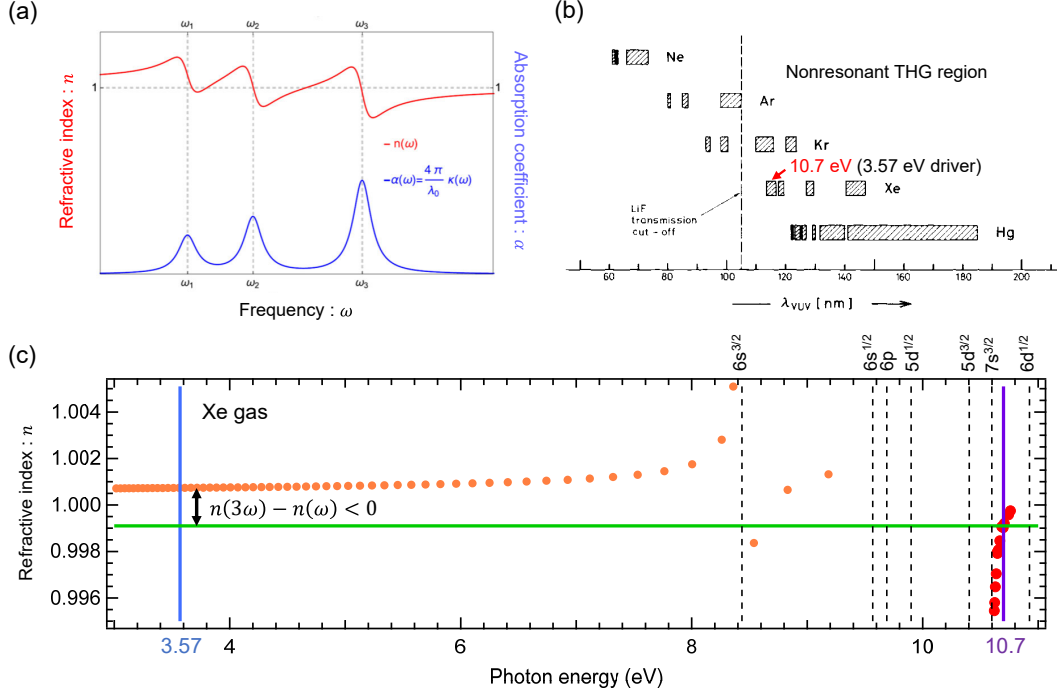


Figure 4.11: (a) Sellmeier 則に従うガス中の屈折率分散。吸収端近傍に異常分散として知られる負分散の振る舞いが見られる。(b) 希ガスで 3 次高調波発生可能な波長領域 [161]。(c) Xe ガスの光子エネルギーに対する屈折率分散。屈折率のデータは [162–164] を用いた。

最後に、(4.10) 式を Xe ガス圧 P_{Xe} の関係式に書き換えて示す。Xe ガスは高密度でない限り理想気体として考えられることから、

$$N_{\text{Xe}} = \beta P_{\text{Xe}}, \quad \beta = \frac{1}{RT} \quad (4.15)$$

が成り立つ。気体定数を R 、温度を T としている。すると、 $\Delta k < 0$ の場合に、

$$I_{3\omega} = \frac{\beta^4 z_R^2 \omega^4 \left| \chi_a^{(3)}(\omega) \right|^2 [C(\omega)]^2}{108 \epsilon_0^2 c^2} I_\omega^3 P_{\text{Xe}}^4 e^{2Z_R \beta C(\omega) P_{\text{Xe}}} \propto I_\omega^3 P_{\text{Xe}}^4 e^{-\alpha P_{\text{Xe}}} \quad (\alpha := -2z_R \beta C) \quad (4.16)$$

と表せる。なお、各定数については、 β が室温下で $\beta(T = 295 \text{ K}) = 2.4 \times 10^{20} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$

、また $C(3.57 \text{ eV}) \cong -2 \times 10^{-21} \text{ m}^2$ [155]、 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^4 \cdot \text{A}^2$ 、 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ である。後述する開発した光学系で実験したところ、(4.16) 式に従った位相整合の結果が得られている（後述の Figure 4.17 (d)）。

4.4 分光器の開発

4.4.1 分光器の種類と選定

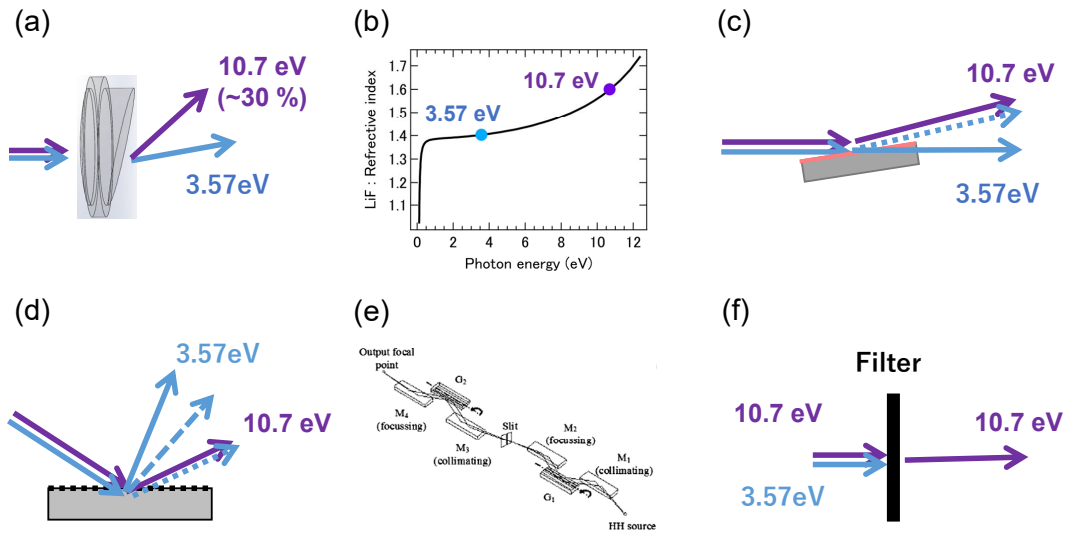


Figure 4.12: 装置開発で検討した分光器。(a) プリズムによる分光は、(b) LiF 屈折率 [165] の 3.57 eV と 10.7 eV の違いを利用する。(c) ダイクロイックミラーによる分光。(d) 回折格子による分光。10.7 eV に 3.57 eV の 3 次回折が同軸に現れてしまう。(e) 回折格子による分光計の具体例 [166]。集光ミラーやスリットなど、多くの光学素子を利用する必要がある。(f) フィルターによる分光。

10.7 eV レーザーはガス中での 3 次高調波として伝搬するが、3.57 eV が同軸上にあるため、分光しなければ試料に 1 W の 3.57 eV 光が集光されてしまい、ポンプ・プローブ法が機能しなくなってしまう。試料地点では 3.57 eV 光は 1 mW 以下が望ましい。1 mW 以上集光されてしまうと、多光子由来の余分な光電子や 3.57 eV をポンプ光にした不必要なシグナルが来てしまって光電子分光測定ができないため、分光が必須である。まず、現在真空紫外線 (VUV: Vacuum ultra violet) 領域で実用化されている代表的な分光器から 10.7 eV の短パルス光源で採用できそうな分光手法として、次の 2 つを取り扱うことにした。

- プリズム (Figure 4.12(a))

透明結晶の LiF を用いて 12 eV 程度以下まで採用できる分光システムで、透

過材料のみを用いるため光学系が非常に簡単でコンパクトになる。しかし、媒質を通るために群速度分散が生じてしまう点は課題になる。

- ダイクロイックミラー (Figure 4.12(c))

基板表面に異なる屈折率媒質を多層膜積層したミラーを用いる。反射を用いるため群速度分散が生じにくく、60 eV 程度までであれば有効な多層膜を作ることができる。反射率も比較的高く、コンパクトな光学系をつくることができる。

また、以下の分光器は VUV 領域で代表的な分光器であるが、今回不採用とした。理由と共に以下に述べる。

- 回折格子 (Figure 4.12(d))

回折現象の波長依存性を用いることで空間的に光を分光でき、放射光施設や高次高調波光源の分光器として広く普及している。ただし、3.57 eV とその3倍波である 10.7 eV の分光になると 3.57 eV の3次回折が 10.7 eV の光軸に発生してしまうことから、回折格子のメリットが完全に活かせない。また、高強度な 3.57 eV レーザー (~ 1 W) に対して回折格子で採用される金属コーティングの劣化が懸念された。さらに、分散補償のために最低でも2枚の回折格子を用いるか、1枚の回折格子にスリットを組み合わせる必要があり、反射率の低い VUV 領域では光強度の減衰が問題で、素子の多さから光学系が大規模になってしまうこともあり、不採用とした。

- 金属フィルター (Figure 4.12(f))

Al や Sn の薄膜では、赤外から近紫外は透過せず反射するのに対して、20 eV 近傍には透過領域があり、厚さ ~ 100 μm 程度の非常に薄いフィルターを透過させることで基本光と高次光を分光することができる。分光法が容易で場所を取らず、群速度分散も fs オーダーでは問題にならないため、波長が透過範囲内であれば積極的に採用されている。10.7 eV の場合、頻繁に採用される Al や Sn は透過せず [167]、透過する金属材料としては大気中で不安定な Yb 金属しかないため、不採用とした。

- 単結晶ミラー

Si 等の単結晶で、結晶の屈折率が光波長によって異なることから、ブリューースター角の波長依存性を用いて分光する。単結晶を用いるので、ミラー表面の特性が単純で取り扱いやすいが、材料の選択肢が少ない。10.7 eV 光源では SiC 単結晶がその屈折率特性から候補になるが、熱特性が悪く、微

量な光吸収による熱ゆがみからビーム品質の劣化が報告されており [168]、不採用とした。

4.4.2 LiF プリズムを用いた分光手法の研究

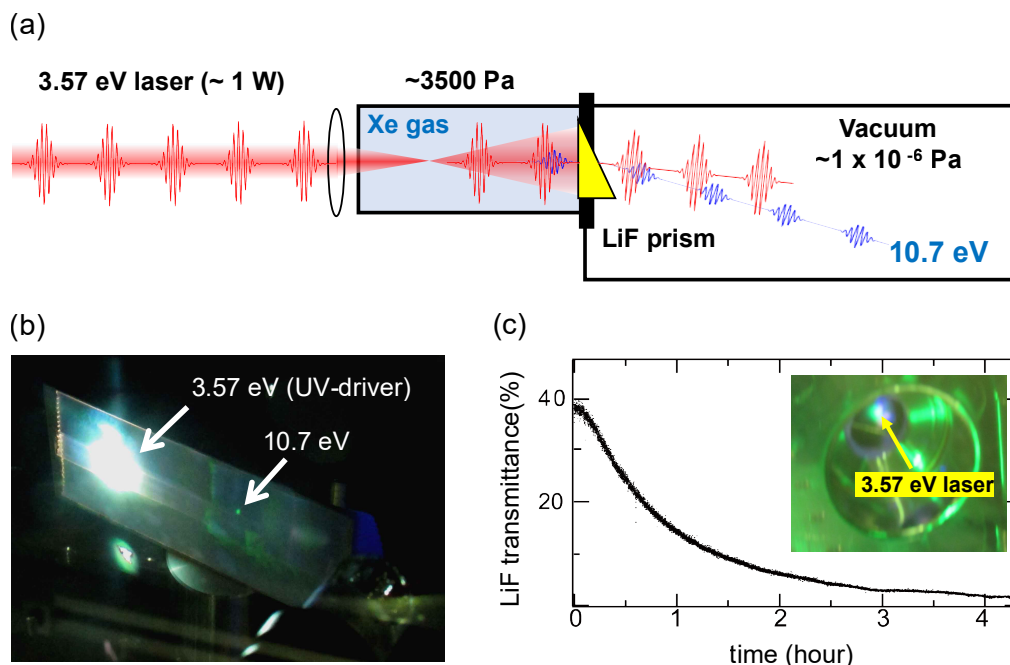


Figure 4.13: (a) LiF プリズムによる分光手法の評価のために作製した光学系の概略図。(b) LiF プリズムによって分光して蛍光剤に当てたときの写真。10.7 eV が分光されている様子を確認できる。(c) 10.7 eV を発生し続けたときの 10.7 eV 強度から得た LiF 透過率の時間変化。

はじめに、LiF プリズムを用いた分光手法から取り組んだ。セットアップの模式図を Figure 4.13 (a) に示す。レンズで 3.57 eV レーザーを Xe ガスセル内に集光し、発生した 10.7 eV レーザーを LiF プリズムで分光している。LiF プリズムは真空窓の役割も兼ねており、Xe が漏れ出ないようにガスを封じている。プリズムの後に蛍光板をおいて観測した写真が Figure 4.13 (b) である。10.7 eV は確かに 3.57 eV と分光されていることがわかった。10.7 eV であることは、Xe ガスをガスセルから抜いたときに 10.7 eV のスポットが蛍光板から消えること、および LiF の透過率から 12 eV 以上でないことから、3.57 eV の 5 倍波以降ではない高調波として、消去法的に推定できる。

LiF で分光できることは確かめられたが、10.7 eV を発生し続けたときの強度を時間にプロットしてみると、強度減衰が致命的な問題として現れることがわかつ

た (Figure 4.13 (c))。原因としては、LiF 結晶に 3.57 eV の強い光が照射されることによって LiF にダメージが生じていたと結論した。実際、LiF はレーザー照射によって色中心が発生しやすく [169]、不安定である可能性があったためにそれが顕在化したと考えられる。なお、ダメージの原因について、完全な特定までには至っていない。[170] を参照すると、Xe ガスと反対側の真空槽を窒素雰囲気にする事で強度の安定性は改善するようであるが、試したところでは数時間単位は減衰が小さくなるものの、数日から数週間の長期的な時間スケールでは減衰の履歴が残ってしまい、LiF の透過率減衰を無視することができなかった。他に、3.57 eV の LiF 上での光径を大きくするなど対策を試みたが改善はみられず、LiF プリズムの分光手法は不適であることが結論された。

4.4.3 ダイクロイックミラーの開発

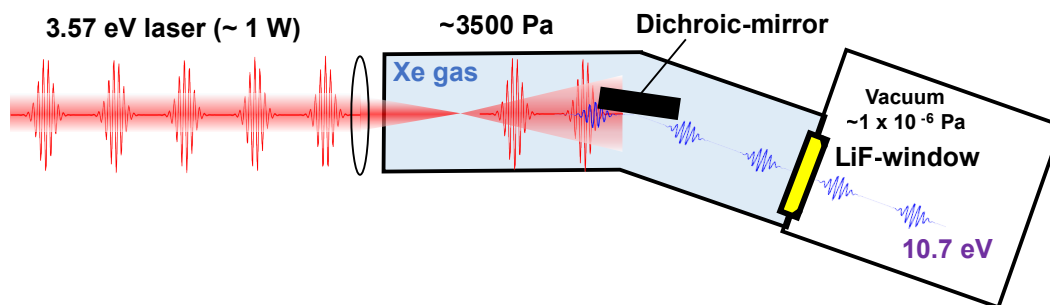


Figure 4.14: ダイクロイックミラーを用いた分光手法のアイデア。ダイクロイックミラーを Xe ガス中に設置して LiF 窓への高強度な 3.57 eV レーザー照射を抑えることで、安定化を目指した設計を行った。

LiF のプリズムを用いない分光手法について、次の候補であるダイクロイックミラーを用いた分光手法を模索した。ここで問題になるのは、ガスセルを封じるために LiF 真空窓が必要になってしまうことである。この問題はガスセルを用いる限り避けられない問題である。そこで、ダイクロイックミラーを Xe ガスセルの中に入れ込むというアイデアを提案する。ガスセル中で事前に 3.57 eV を十分に減衰させて LiF 真空窓に照射すればダメージが大きく緩和され、安定した分光を行える可能性がある (Figure 4.14)。そこで、ダイクロイックミラーの開発から性能評価までを行った。反射率の要求としては、3.57 eV レーザーについては、LiF へのダメージ及び試料から多光子励起による光電子が観測されない ~ mW オーダーにするために、入射が ~ 1 W なので、~ 0.1 % 程度の反射率になれば十分である。10.7 eV の反射率に関しては、高いほど良いが、LiF の透過率 ~ 30 % 程度

以上あれば十分である。

ダイクロイックミラーの性能評価

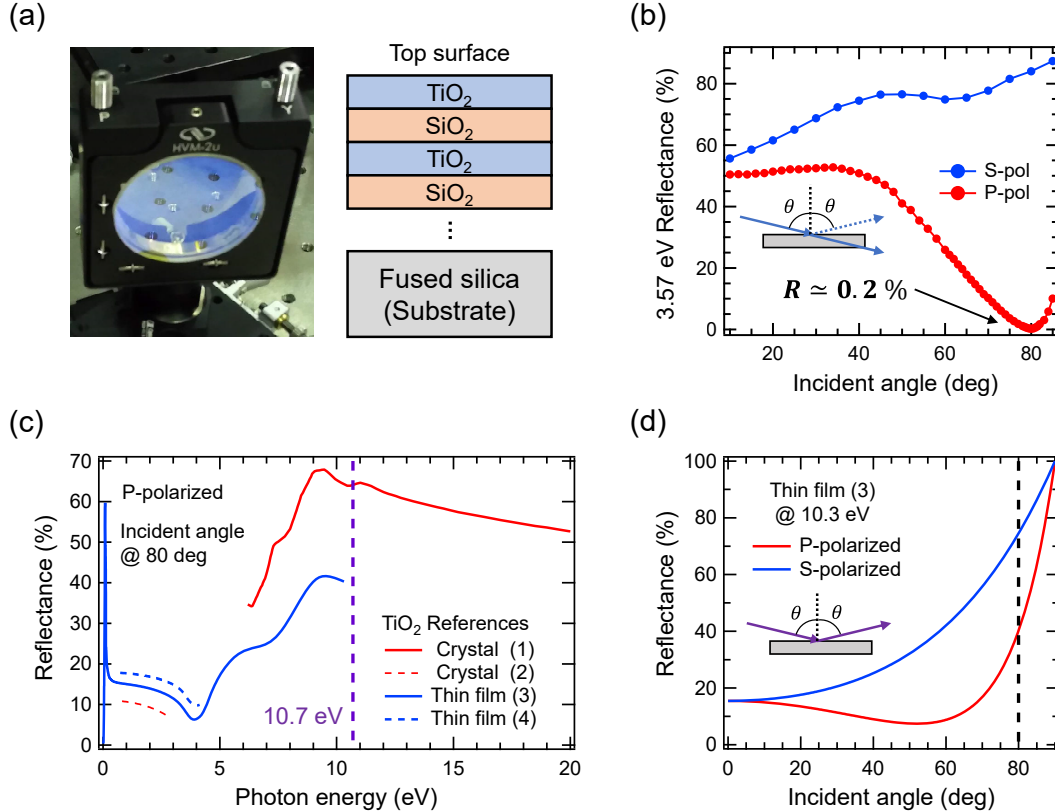


Figure 4.15: (a) 作製したダイクロイックミラーの外観写真と多層膜構造。 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ の多層膜で構成され、再表面が TiO_2 膜になっている。多層膜の各膜厚は 3.57 eV が 80 度入射で最も透過するように設計されている。(b) 3.57 eV 反射率の入射角依存性の測定結果。測定に用いた光学系は Figure 4.16 (a) に示している。(c) ダイクロイックミラーの再表面 TiO_2 膜から期待される反射率の光子エネルギー依存性。先行研究から得られている TiO_2 結晶の屈折率 (1)[171], (2)[172] と TiO_2 薄膜の屈折率 (3)[173] (4)[174] から、80 度入射での p 偏光フレネル反射を仮定して計算した。(d) TiO_2 薄膜 (3)[173] における、光子エネルギー 10.3 eV での p, s 偏光フレネル反射の入射角依存性。

ダイクロイックミラーは NTT-AT 社に薄膜蒸着を委託して、共同開発を行った。素子の構造としては $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ の多層膜構造を採用している。最表面は TiO_2 膜で、フレネル反射によって 10.7 eV を反射し、3.57 eV は $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ の多層膜構造による干渉効果で $< 0.1\%$ のみが反射するように設計されている。10.7 eV レーザー周辺のエネルギーで期待される、光子エネルギーに対する反射率のシミュレーションを Figure 4.15 (c) に示した。この計算は、先行研究から得られた TiO_2 屈

折率のデータ [171–174] を用いて、真空に対するフレネル反射の式

$$R_p = |r_p|^2, \quad r_p := \frac{N_{\text{TiO}_2} \cos \theta - \sqrt{N_{\text{TiO}_2}^2 - (\sin \theta)^2}}{N_{\text{TiO}_2} \cos \theta + \sqrt{N_{\text{TiO}_2}^2 - (\sin \theta)^2}} \quad (4.17)$$

$$R_s = |r_s|^2, \quad r_s := \frac{\cos \theta - \sqrt{N_{\text{TiO}_2}^2 - (\sin \theta)^2}}{\cos \theta + \sqrt{N_{\text{TiO}_2}^2 - (\sin \theta)^2}}$$

を用いた。 R_p , R_s はそれぞれ p , s 偏光入射での反射率、 θ は入射角、 N_{TiO_2} は TiO_2 の複素屈折率で、 TiO_2 の屈折率を n 、消散係数を κ として、 $N_{\text{TiO}_2} = n + i\kappa$ となっている。 TiO_2 のバンドギャップは 3 ~ 3.2 eV になるため、10.7 eV では消散係数を考えた複素屈折率を考慮しないといけない点には注意が必要である。そして、Figure 4.15 (d) には、 TiO_2 薄膜の屈折率データ [173] を用いて、データが存在する最も高い光子エネルギー 10.3 eV における反射率の入射角依存性を示した。 s 偏光の方は p 偏光より反射率が高いが、3.57 eV の反射特性として p 偏光が最も透過するように多層膜が設計されるために、10.7 eV も p 偏光で用いることになる。出来るだけ反射率を高めるために、現実的に限界の 80 度斜入射を採用している。シミュレーションから 10.7 eV での反射率について考えると、まず VUV 領域では結晶固体の結果と薄膜の結果で大きく反射率が異なっている様子が確認できる。これは、薄膜は結晶固体に比べて規則度が高くなく、その規則度に反射率が強く依存することによると思われる。実際に、 TiO_2 の先行研究から結晶性に影響すると思われる表面粗さが小さいほど屈折率と消散係数が小さくなることがわかっており [175, 176]、バンド構造に特に敏感な消散係数の変化が結晶性に強く影響した結果と考えられる。そして、今回用いる TiO_2 もまた薄膜である。改めて 10.7 eV での反射率を推定すると、まず固体結晶の反射率に関する屈折率依存性を見たときに 10.3 ~ 10.7 eV 領域では比較的フラットで、急峻な変化はなさそうである。したがって、 TiO_2 薄膜の [173] の 10.3 eV での反射率 40.3 % から、10.7 eV での反射率は ~ 40 % と推定する。

そして 10.7 eV の実際の反射率について、Figure 4.16 (b) の光学系を作製して実際に調べた。プリズムで分光した 10.7 eV レーザーをダイクロイックミラーで反射させて強度を光電管 (Figure 4.16 (c)) から測定している。光学系が窒素雰囲気の下真空 ~ 2×10^3 Pa で行う必要があったため、装置的な問題で角度依存性までは測定していないが、 80 ± 1 度の入射角になるようにダイクロイックミラーを配置してその反射率を測定している。結果は 30 - 35 % であった。シミュレーション

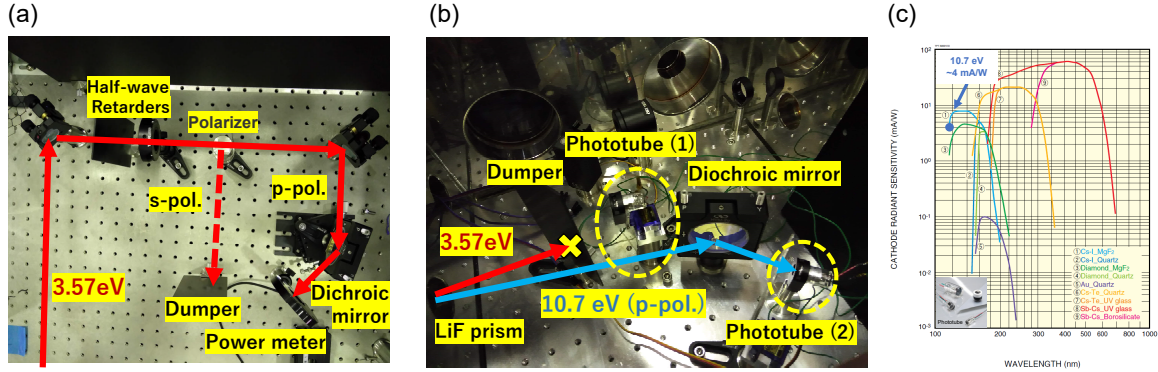


Figure 4.16: ダイクロイックミラーの性能評価に作製した光学系。(a) 3.57 eV の入射角に対する反射率依存性を調べるために用いた光学系。3.57 eV 強度はパワーメータおよびフォトダイオードを用いた。(b) 10.7 eV レーザーの 80 度入射での反射率評価に用いた光学系。光学系は 10.7 eV の大気吸収があるため、すべて低真空の窒素雰囲気 $\sim 2 \times 10^3$ Pa 下で、プリズムによる分光 (短時間の評価であれば LiF 透過率の減衰は問題にならない [170]) から 10.7 eV と 3.57 eV を分けて実験を行っている。(c) 10.7 eV 強度を測るために用いた光電管の特性。浜松ホトニクス社の Cs-I MgF₂ を用いている。10.7 eV レーザーが光電管に入射したときに得られる電流に対して、10.7 eV レーザーの平均パワーが $0.25 \mu\text{W/nA}$ から計算できる。

Table 4.1: ダイクロイックミラーの反射率特性について、シミュレーションと実際に測定したデータの比較。

Photon energy	Simulation	Measured data
10.7 eV	$\sim 40 \%$	30 - 35 %
3.57 eV	$< 0.1 \%$	$\sim 0.2 \%$

と比較したデータを Table 4.1 に示した。

反射率のシミュレーションと実測値との比較について考察すると、3.57 eV の反射率は Figure 4.15 (b) にあるように、80 度入射で $0.2 \pm 0.05 \%$ であった。これはシミュレーションより若干大きな結果である。これは、測定系のミラーが反射面内にあおりが少しでもあった場合、反射率が比較的变化しやすい角度領域なので最低値が変化してしまうこと、また検出に用いたフォトダイオードの誤差も踏まえると、およそ設計通りの結果と思われる。10.7 eV の反射率に関しては、まず入射角度の誤差で 10.3 eV 反射率のシミュレーションからも反射率に $\pm 4 \%$ 程度のばらつきがあること (79 度: 36.8 %, 81 度: 44.1 %)、および表面ラフネスなどから TiO₂ 薄膜自体に反射率のばらつきがあることを考えると、今回の 10.7 eV 反射率は TiO₂ 薄膜で調べられた屈折率 [173] からの推定値として妥当な結果と思われ

る。ダイクロイックミラーの作製には最善を尽くしており、目指す分光器に対して十分なスペックも得られていることから、本ダイクロイックミラーを採用した。

4.4.4 ダイクロイックミラー分光システムの開発

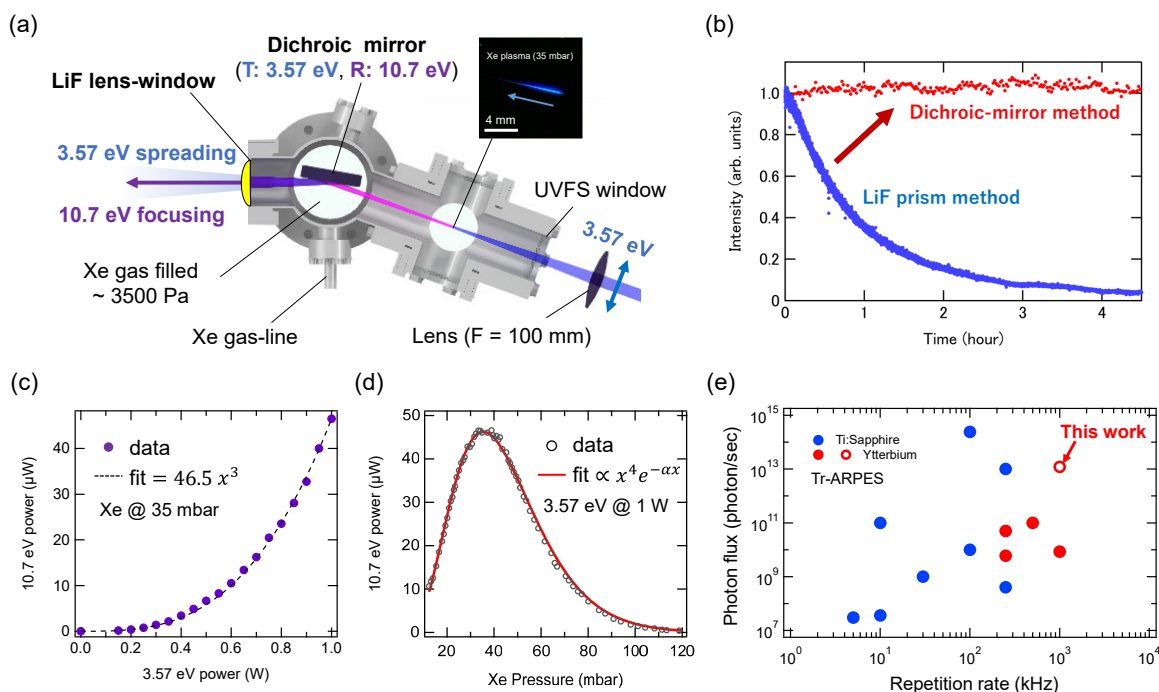


Figure 4.17: (a) 新たに開発した分光器。ダイクロイックミラーの分光と LiF レンズによる集光非集光の性質を用いた分光システムで構成されている。(b) プリズムで分光していた時に問題となっていた、10.7 eV 強度の時間依存性。今回の分光器開発によって著しい改善がみられた。また、開発した分光器を用いて、10.7 eV 強度の性能評価を行った。(c) 3.57 eV 強度に対する 10.7 eV 強度依存性。3 次高調波になるため、3 次関数でフィッティングできる。(d) Xe 圧力に対する 10.7 eV 強度依存性。(4.16) 式の関数形からフィッティングできる。(e) 他の Tr-ARPES 装置の光源と比較したときの、繰り返し数に対する単位時間当たりの光子数 (光フラックス) の比較。

実際にガスセルを改造した分光用のチャンバーを作製し、Figure 4.17 (a) のセットアップで分光器を開発した。ガスセル中にダイクロイックミラーが入っている点と、LiF レンズを分光応用した点がこれまでにない分光システムとなっている。光は次のように分光される。

1. レンズで集光された 3.57 eV レーザーが、UV 溶融石英窓を通して Xe ガスの充填されたチャンバーに入射する。

2. 3.57 eV レーザーが Xe ガス中に集光されて、3 次高調波の 10.7 eV レーザーが発生する。その後、3.57 eV と 10.7 eV レーザーは同じ光軸を伝搬する。
3. ダイクロイックミラーで 3.57 eV レーザーの約 99.8 % を透過させ、10.7 eV レーザーを 30 % 反射させる。この段階で、3.57 eV レーザーの強度が元の約 0.2 % になる。
4. LiF レンズで 10.7 eV レーザーだけを集光する。集光ミラーでは 3.57 eV レーザーも集光されてしまうが、LiF レンズを用いることで屈折率の違いから集光されない。LiF の吸収端近傍だからこそできる“アンチ・アクロマティック”な分光といえる。3.57 eV レーザーが集光されず発散することで、3.57 eV レーザーの面積当たりの光フラックスが極限まで小さくなる仕組みとなっている。この LiF レンズは真空窓の役割も担っており、Xe ガスが漏れ出ないようにしている。

強度の時間に対するプロット (Figure 4.17(b)) を見れば明らかなように、強度減衰は大きく改善し、長期的スケールでも LiF のダメージが抑えられることが分かった。この分光器開発により、10.7 eV レーザーの安定化が実現されている。開発した分光システムの大きな特徴は、10.7 eV レーザーの透過率の高さである。発生してからダイクロイックミラーの反射 (30 - 35 %) と LiF レンズ (30 %) [151, 170] ししか通さないため、光強度のロスが 10 % 程度と少ない。他の分光計と比較した結果が Table 4.2 である。8 eV 以下の光ではほとんどロスがないが、12 eV 以上の光ではレンズが使えないため、一層の分光が必要になって透過率が低くなる。回折格子を用いれば空間的に分光できるが複数回反射するので、1 % 程度が平均的である。金属フィルターを用いる場合も事前にアパチャーやダイクロイックミラーで分光して、集光ミラーで集光する形式になるために透過率が 1 % 程度になってしまう。結果として、今回の分光計が他と比較しても優れており、Tr-SARPES に必要な光強度が確保できた。スピン分解測定にあたって、高い透過率は非常に重要である。スピン検出効率が低い分大きな光強度が求められるし、物質によっては光電子放出率が低い場合もあり、できるだけ光強度を上げなければならない。今回の分光システムは上記の要件を達成できていると考えられる。

また、10.7 eV レーザーの強度に関する特性を光電管から調べ、Figure 4.17 (c), (d) にまとめた。3.57 eV に対する 10.7 eV レーザーの強度は 3 次関数でフィッティングできる。これは 3 次高調波であるためで、(4.10) 式にしたがっている。また、3.57 eV レーザーの強度を固定したときにおける、Xe ガス圧と 10.7 eV レーザーの強度関係を実験から調べ、(4.16) 式の関数形でフィッティングすることがで

きた。これはレーザーが正しくガウシアンビームに近い状態であることも意味している。10.7 eV 光電子分光実験では、最も位相整合の取れた強度が最大となる Xe 圧力 (~ 35 mbar) に調整している。そして、10.7 eV に関して得られた最大の光強度を、他の Tr-ARPES 装置の光源と比較した (Figure 4.17 (d))。高次高調波の発生効率が低くなる 1 MHz 領域で過去最高の光強度が達成されている。これは、次の結果を総合していると考えている。

1. 基本波から比較的発生効率が良い非線形結晶で 3 倍波まで作り、その 3 次高調波として 10.7 eV レーザーを発生させているため、他の高次高調波光源と比較したときに、総合して発生効率が高い。
2. 分光器の高い透過率。
3. 10.7 eV の反射を排して、分光後に試料までロスなく到達する設計。

Table 4.2: 他の時間分解光電子分光装置と比較した、分光器とビームラインの光学素子および全体の透過率。

References (Photon energy)	Beamline optics (elements)	Total transmittance (@sample/@source)
M. Ito, et al. [177] (23.4-45.2 eV)	Double-grating (2) Toroidal mirror (2) Al-filter (1)	2.60%
EJ. Sie, et al. [147] (24-33 eV)	Single-grating (1) Toroidal mirror (3) Al filter (2)	0.1 – 10%
M. Keunecke, et al. [178] (26.5 eV)	Grazing incident plates (2) Multi-layered mirror (2) Al filter (1)	0.30%
M. Puppín, et al. [179] (21 eV)	Si brewster mirror (1) Sn filter (1) Multi-layered mirror (1)	2.20%
S. Peli, et al. [180] (10.8 eV)	LiF wedged window (1) LiF window (1) Spherical mirror (1) Plane mirror (1)	$\sim 2 - 4\%$
This work [181] (10.7 eV)	Dichroic mirror (1) LiF lens-window (1)	10%

4.5 波長板の開発

4.5.1 MgF₂ 波長板

波長板は複屈折性のある物質に対して作成可能な光学素子である。ここでは特に、ゼロオーダー波長板について述べる。直交する2つの e, o 軸の屈折率が複屈折物質では異なっており、 n_e, n_o とする。光が波長板（厚み D ）を透過するとき、電場成分を2つに分けて $E(x) = (\mathbf{E}_e + \mathbf{E}_o) \exp(ikx + i\omega t)$ と考えると、波長板の始点 $x = 0$ から終点 $x = D$ まで至ったとき、

$$\mathbf{E}(D) = \mathbf{E}_e \exp(in_e kD + i\omega t) + \mathbf{E}_o \exp(in_o kD + i\omega t) \quad (4.18)$$

となる。 ω は光の角周波数、光速を c 、波長を λ として、波数 $k = \omega/c = 2\pi/\lambda$ となる。波長板を透過した $x > D$ では

$$\mathbf{E}(x) = (\mathbf{E}_e \exp(in_e kD) + \mathbf{E}_o \exp(in_o kD)) \exp(ikx + i\omega t) \quad (4.19)$$

となることがわかり、つまり軸 e と o の間で位相差 $\delta(\lambda)$ が

$$\delta(\lambda) = \frac{2\pi D (n_e - n_o)}{\lambda} \quad (4.20)$$

生じていることになって、波面が回転することと同義となる。波長板では特に $\lambda/2$ 波長板（半波長板）と $\lambda/4$ 波長板が直線および円偏光制御に使えることから重宝されており、それぞれ $\delta(\lambda) = \pi, \pi/2$ になるよう設計されている。前者は直線偏光の回転、後者は直線偏光を円・楕円偏光に変換するときに用いられる。ここで、10.7 eV ($\lambda = 115.6$ nm) 用の半波長板を考えてみる。まず、材料は MgF₂ しか候補がないことは 4.2.2 節で述べた。MgF₂ における屈折率は、文献によって値が若干異なるが、 $n_e = 1.7235, n_o = 1.7080$ と確かめられている [182]。よって、 $\delta(\lambda) = \pi$ となる厚み D は

$$L = \frac{\lambda}{2(n_e - n_o)} \sim 3.7 \mu\text{m} \quad (4.21)$$

となる。これは明らかに小さな値であり、機械的強度の問題で取り扱いや加工が困難である。そこで、こういった短波長領域では Figure 4.18 (b) のようなダブルプレート方式が用いられる。 e, o 軸を反転させた二つの MgF₂ 波長板 ($A = L + D, B = L$) に対してオプティカルコンタクト（結晶同士を直接接合する）から接続すること

で、差分 ($A - B = D$) の位相差を取り出す形式をとっている。0 次ダブルプレート方式は A, B の厚みが大きいと斜め入射での実効的な光学距離の変化に敏感となって、偏光の入射角依存性が比較的大きな欠点はあるが、今回は光学系がしっかり固定されており、大きな問題にはならないと考えている。それ以上に問題となるのは、 MgF_2 波長板の屈折率である。透過率のグラフを見れば明らかなように、 MgF_2 は 11 eV 近傍にバンドギャップがあり、屈折率が大きく変化する領域でもある。また、バンドギャップ近傍の電子状態は結晶中の不純物によって変化が生じやすく、設計した通りの製品ができるかは結晶固体に依存する可能性が高い。 MgF_2 原石の中心近傍を使うなどできる限りの対処は行われているが、性能評価をしてみるまでは結果がわからない。実際、10 eV 以降の領域で研究例によって屈折率が異なることも報告されている [183]。真空紫外領域の波長板だと、10.2 eV までは水素の Lyman- α ($\lambda = 121.57$ nm) 線を用いた先行研究 [183] が存在するが、さらにバンドギャップに近づいた 10.7 eV 領域では研究例がない。

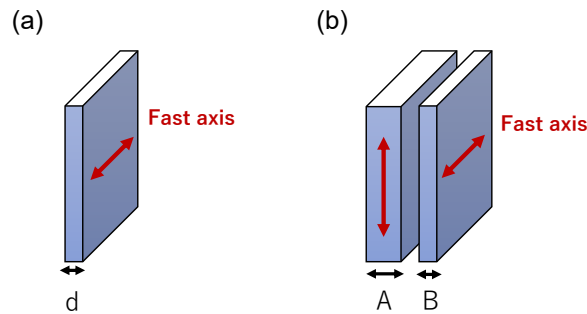


Figure 4.18: (a) シングルプレート波長板と (b) ダブルプレート波長板の比較。

4.5.2 MgF_2 半波長板の性能評価

10.7 eV レーザー用に、光学技研との共同開発で MgF_2 材料の 0 次ダブルプレート半波長板を作製した。厚み ($A + B$) は 1 mm となっている。性能評価は Rochon プリズムという偏光結晶 [184] を組み合わせて行った。Rochon プリズムも MgF_2 で作られており、方位を入れ互いにさせた 2 つの MgF_2 結晶にオプティカルコンタクトを施した光学素子である [185]。屈折率の一致する軸に対しては界面で屈折しないが、それ以外の偏光成分は屈折して異なる角度に空間的に分解することができる。Rochon プリズムはその簡単な設計から非常に高い消光比 (10000:1) が得られる特徴があり、今回の性能評価に有用である。性能評価のために、Figure 4.19 (a) の光学系を作製して実験を行った。構築した光学系は、10.7 eV の偏光成分に対して次のように作用する。

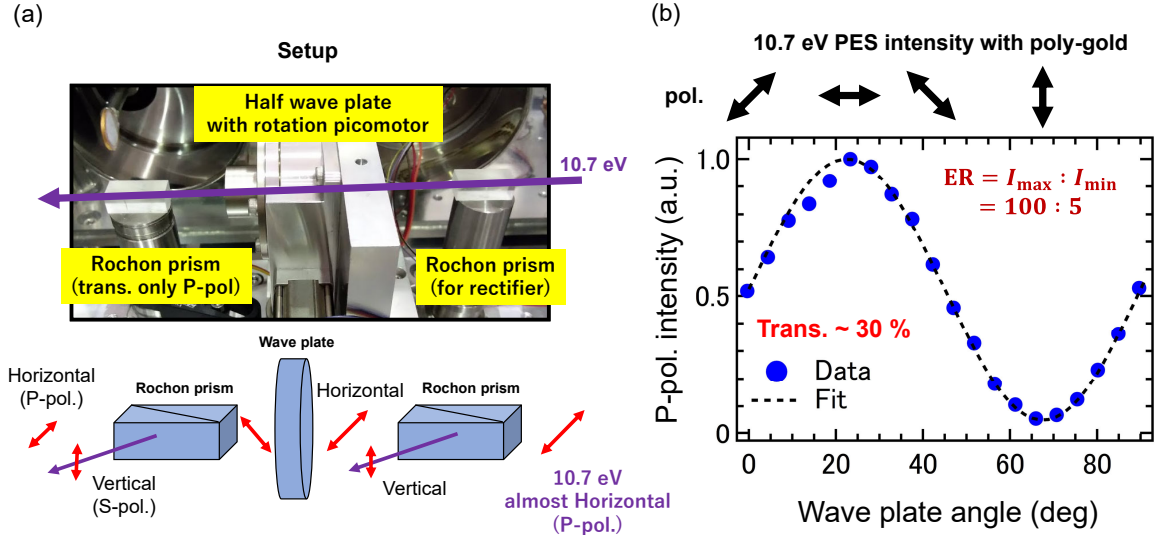


Figure 4.19: (a) MgF₂ 半波長板の性能評価のために作製した光学系（上: 写真、下: 概略図）。すべて真空中に設置されており、波長板の回転は真空中で動作する回転モータを利用している。(b) は (a) のセットアップで得られた p 偏光強度の波長板回転角依存性。光強度は多結晶 Au の光電子シグナルから得ている。光強度と光電子強度は 1 光子励起では線形になることを利用している。

1. Rochon プリズムによって 10.7 eV を横偏光 (p 偏光) に整流する。
2. MgF₂ 半波長板によって偏光を回転させる。
3. Rochon プリズムから取り出した p 偏光成分の強度を光電子強度で評価した。

回転した偏光成分の横偏光成分の強度を調べることでサインカーブが得られ、その最大値：最小値が波長板の消光比として得られる。光電子強度と光強度が比例していることは Figure 4.17 (c) で 3.57 eV レーザーに対する 10.7 eV レーザー強度が 3 次の非線形性を持っていることから保証されている。Figure 4.19 (a) の光学系によって得られた、波長板角度に対する横偏光強度のグラフが Figure 4.19 である。サインカーブでフィッティング可能で、そこから消光比を計算すると 100 : 5 となった。すなわち、波長板が横 → 縦偏光にしたとき、横偏光成分が 5 % 程度残っているという状況である。式で書けば、 $E(0) = E_e \exp(i\omega t)$ とすると、 $x > A + B$ のとき

$$E(x) = \left(E_e + E_o \exp \left(2\pi i \times \frac{100}{105} \right) \right) \exp(ikx + i\omega t) \quad (4.22)$$

ということになる。したがって、 p 偏光は正確に p 偏光の直線偏光だが、 s 偏光では若干位相差の異なる横偏光成分が生じている状況となっている。次に、開発

した MgF_2 波長板の ARPES 測定における実用例について述べる。

4.5.3 Au(111) ラシュバ状態に由来する光電子強度の偏光依存性

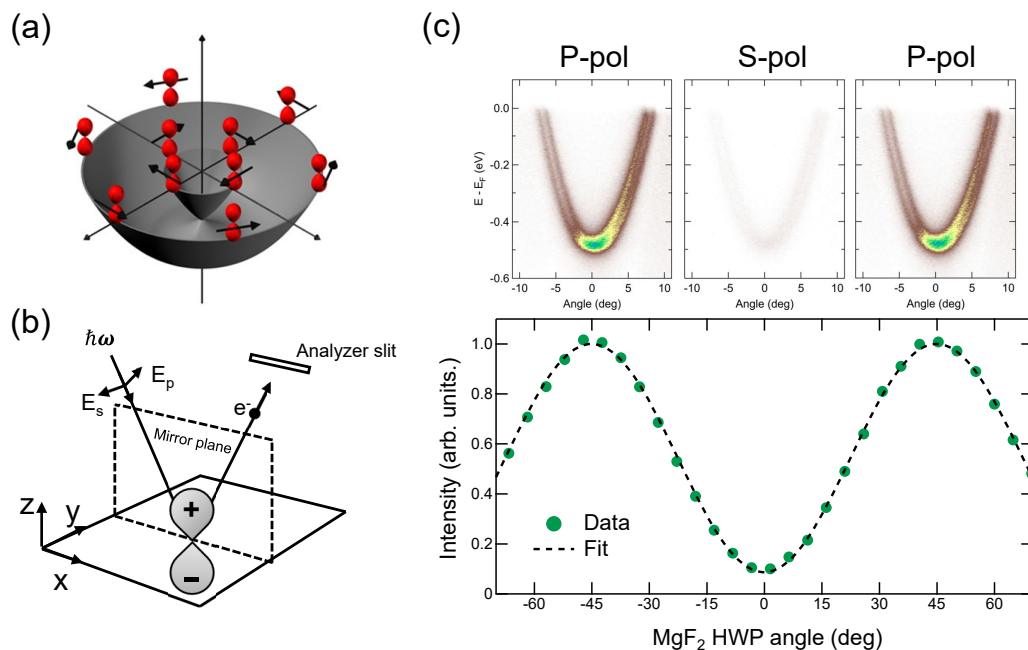


Figure 4.20: (a) Au(111) ラシュバ表面状態は p_z 軌道を主成分に構成されている (他には一部の d, s 軌道が 10 % 程度含まれる [65])。図は [186] から引用。(b) ARPES 測定の光学配置。(c) 得られた直線偏光依存 ARPES の実験結果。上が p, s 偏光の ARPES 像で、下が ARPES の全角度積算した強度の MgF_2 半波長板回転角依存性。 s 偏光では p_z 軌道からの光電子放出が禁制になるため、強度が弱くなる。

Au(111) 表面では、 s 軌道と p 軌道のバルクバンドの間に形成されるラシュバ表面状態が現れる。軌道成分としては p_z 成分が主体となっており、全体の 90 % を占めることがわかっている [65] (Figure 4.20 (a))。したがって、2.3.2 節で述べた偏光特性が現れ、偏光の角度によって光電子強度がサインカーブを描くことになる。実際に波長板を回転させながら Au(111) 表面状態の ARPES 測定を実施し、その全角度積算強度を波長板回転角に対して 10.7 eV レーザーから測定した結果を Figure 4.20 (c) に示す。結果を見ると、消光比が 100 : 9 となっていることが確かめられた。Figure 4.19 における消光比 100 : 5 と 4 % 分だけ異なっているが、これは Au(111) のラシュバ表面状態が p_z 軌道のほかに d, s 軌道が微小に混成していることによる。7 eV レーザーで同様の結果 [64] が報告されており、 d, s 軌道成分による影響は 2 % であったとされている。今回、10.7 eV レーザーで 4 % となったのは、各軌道の反応断面積が 7 eV と 10.7 eV で異なることに起因すると考えられる。

以上の結果は、MgF₂ 半波長板によって直線偏光が確かに制御できており、2.3.2 節で述べたような、軌道選択的な ARPES 測定が 10.7 eV で実現されていることを意味している。

4.6 10.7 eV 真空ビームラインの開発

ビームラインの全体像を Figure 4.21, 4.22 に示す。本節では、ビームラインの設計と構築したそれぞれの開発内容について述べる。

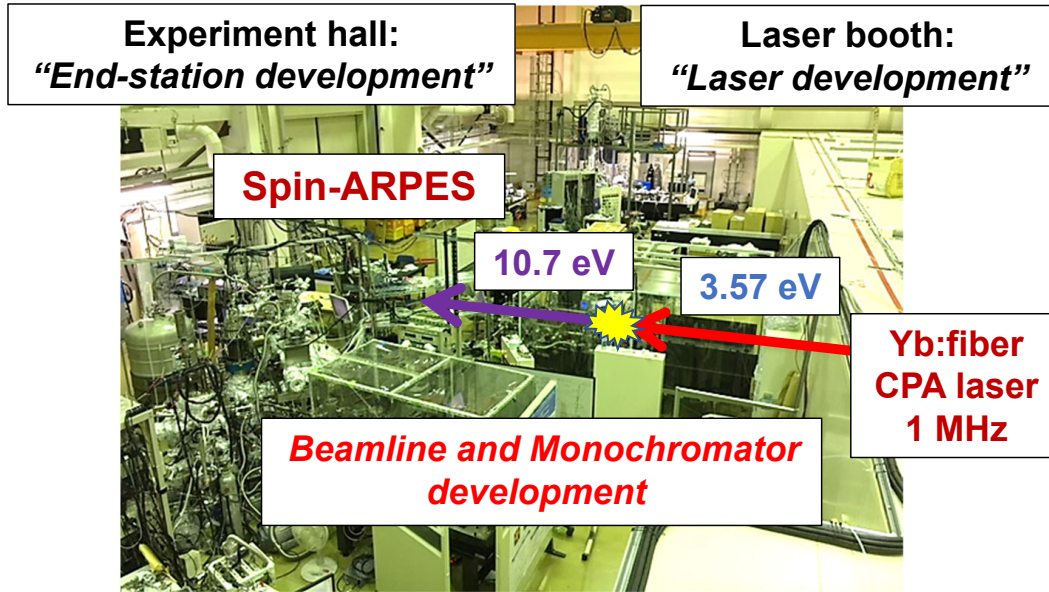
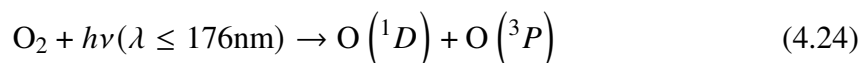
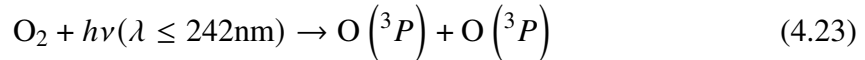


Figure 4.21: 実験ブースの全体を映した写真。右側にレーザーブース、左側に SARPES エンドステーションがあり、その間のビームライン開発を行った。

4.6.1 真空紫外領域における大気の光吸収

10.7eV レーザーは真空紫外光にあたり、酸素や窒素、水に吸収される。特に酸素の光吸収が顕著で、その光吸収過程については [187] によると



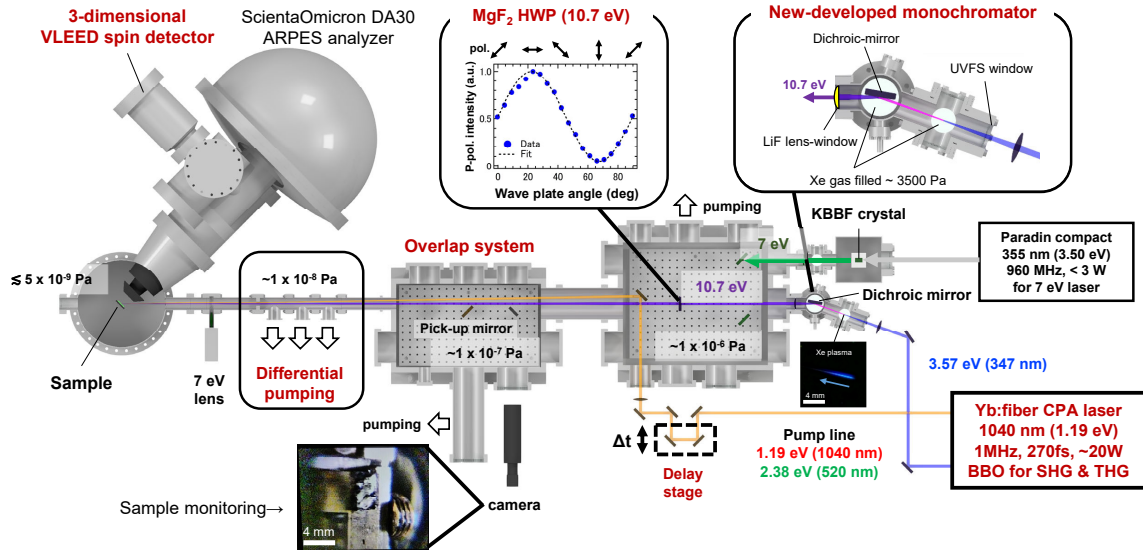


Figure 4.22: 開発したビームラインの全体像。詳細は本文で説明している。光源は 7 eV と 10.7 eV 用で異なり、Yb: fiber CPA laser が 10.7 eV 用途の短パルス高繰り返し光源である。

として、3 重項酸素原子 $O(^3P)$ および 1 重項酸素原子 $O(^1D)$ への解離励起反応が知られている。これらは酸素分子の電離反応よりも活発に起こる。特に、(4.23) 反応式の吸収確率（反応断面積）が顕著であることがわかっている [188]。

このように大気分子の光吸収があるため、10.7 eV レーザーの光学系は真空中に作成しなくてはならない。ここで、どの程度の真空が必要かを大雑把に推測してみる。大気圧より粘性が十分低い状態を考えるので理想気体を仮定すると、体積密度 n は真空度 P に対して、温度 T 、気体定数を R として、 $n = P/RT$ となる。この時、光の断面積が S とすると（ガウシアンビームであれば、半値幅を直径とした円の面積にスケールする）、 L だけ光が走るときに含まれる気体原子数 N とすれば、光速が分子の早さより十分大きいので分子移動を無視して

$$N = nSL = \frac{PSL}{RT} \quad (4.25)$$

となる。 S は光のビーム系が直径約 5 mm で、2 m 程度の光路距離がある（今回開発したビームラインのおおよその数値）とすると、室温下 300 K, 気体定数 8.31 J/(K · mol), アボガドロ定数 6.02×10^{23} , そして酸素の大気での分圧が 20 % であ

ることを考慮して、

$$N_{O_2} = 0.2nSL = \frac{0.2PSL}{RT} \sim 1 \times 10^{-8} (\text{mol/Pa}) \times P(\text{Pa}) \sim 8 \times 10^{15} (\text{Pa}^{-1}) \times P(\text{Pa}) \quad (4.26)$$

となる。ここで、酸素原子との反応確率を考えると、酸素の光吸収断面積は $\sigma_{O_2} \sim 10^{-21} \text{m}^2$ 程度 [188] と見積もられており、パルス幅 $\Delta t \sim 300 \text{ fs}$ 、光強度フラックス $I \sim 10^{17} \text{ photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ のパルスレーザー（10.7 eV レーザーのおおよその数値）に対して、反応確率 A_{O_2} は次のように表せる。

$$A_{O_2} = N_{O_2} \sigma_{O_2} I \Delta t \sim 0.2 (\text{Pa}^{-1}) \times P (\text{Pa}) \quad (4.27)$$

ここで、反応確率が1以上のときは光が完全に吸収されることを意味する。すなわち、大気圧下 ($P \sim 10^5 \text{ Pa}$) ではすべての光が吸収されてしまい、実用的な真空度として $\sim 10^{-1} \text{ Pa}$ 程度未満の真空度が必要であることがわかる。実際のビームラインでは、次に述べる差動排気システムの導入によるアナライザーチャンバーとの真空接触によって真空度が特に必要とされる事情もあり、各チャンバーは最大でも $\sim 10^{-5} \text{ Pa}$ を下回るように真空引きされている。したがって、10.7 eV の光吸収を十分に無視できるビームラインが作製できていると考えられる。

4.7 光のチャープを抑えた設計

今回のビームラインでは、10.7 eV レーザーの反射・透過する光学素子は、Xe チャンバーとダイクロイックミラー、そして LiF レンズ窓があり、それぞれの群速度分散によって時間分解能が悪化する可能性がある。Xe はガス圧が十分低いために屈折率が小さく、パルスへの影響はほとんどない。ダイクロイックミラーについても、反射位相が 10^{-30} 程度以下のオーダーで無視できる。問題となるのは LiF 結晶のバンドギャップ近傍における急峻な屈折率分散で、群速度分散によってチャープと呼ばれる効果から時間分解能が悪化する。まずはじめに、光のチャープ現象について述べる。

4.7.1 光パルスのチャープ

媒質中を光が透過するとき、屈折率のエネルギー分散から波数に対して次のような高次の次数項が現れる。

$$k(\omega) = k_0 + (\omega - \omega_0) \left(\frac{dk}{d\omega} \right)_{\omega_0} + \frac{(\omega - \omega_0)^2}{2} \left(\frac{d^2k}{d\omega^2} \right)_{\omega_0} + \dots \quad (4.28)$$

この時、群速度 v_g と群速度分散 $D_{G.V.D.}$ が定義されて、それぞれ

$$v_g := \frac{1}{\left(\frac{dk}{d\omega} \right)_{\omega_0}}, \quad D_{G.V.D.} := \left(\frac{d^2k}{d\omega^2} \right)_{\omega_0} = \left(\frac{d}{d\omega} \frac{1}{v_g} \right)_{\omega_0} = \frac{\lambda_0^3}{2\pi c^2} \left(\frac{d^2n}{d\lambda^2} \right)_{\lambda_0} \quad (4.29)$$

となる。ここで、 c は光速、 λ は光の波長、 n は屈折率である。これがガウシアンビーム中では、

$$E(\omega, k) = \frac{E_0}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\sigma^2} \right] \exp[ik(\omega)z] \quad (4.30)$$

となって、媒質に透過した際の変化として、次のように書き表せる。

$$\begin{aligned} E(t) &= \frac{1}{2\pi} \int d\omega E(\omega, k) \exp(i\omega t) \\ &\propto \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(t - z/v_g)^2}{\sigma^{-2} (1 + \sigma^4 (D_{G.V.D.})^2 z^2)} \right] \exp \left[i \left\{ k_0 z - \omega_0 t - \frac{D_{G.V.D.} z (t - z/v_g)^2}{2 (\sigma^{-4} + (D_{G.V.D.})^2 z^2)} \right\} \right] \end{aligned} \quad (4.31)$$

すなわち、光強度 $I(t)$ が

$$I(t) \propto |E(t)|^2 = \exp \left[-\frac{(t - z/v_g)^2}{\sigma^{-2} (1 + \sigma^4 (D_{G.V.D.})^2 z^2)} \right] \quad (4.32)$$

となる。媒質透過前の、真空中におけるフーリエ限界パルスでは、 $k(\omega) := k_0$ として、光の強度が

$$I_0(t) \propto |E_0(t)|^2 = \exp [-(\sigma t)^2] \quad (4.33)$$

であるが、分散がある場合と比較すると、時間分解能 Δt_0 (パルスの時間に対する半値全幅) は実効的に、

$$\Delta t_0 = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sigma} \Rightarrow \Delta t = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sigma} \sqrt{1 + \sigma^4 D^2 z^2} = \Delta t_0 \sqrt{1 + 16(\ln 2)^2 \frac{(D_{G.V.D.} z)^2}{\Delta t_0^4}} \quad (4.34)$$

となることに相当する。絵にすると Figure 4.23 (a) のようになり、これが光のチャープ現象である。なお、 $D_{G.D.D.} := D_{G.V.D.} z$ は群遅延分散とも呼ばれる。

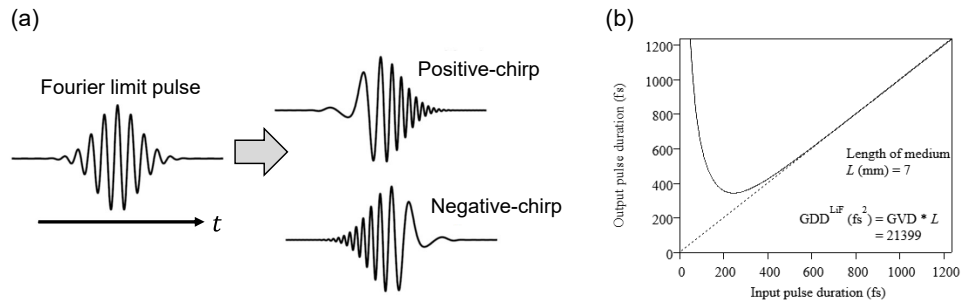


Figure 4.23: (a) 光のチャープ現象のイメージ図。左がフーリエ限界パルスで、右側がチャープした光となっている。右上が正分散のチャープ、右下が負分散のチャープを起こした光パルス波形になる。(b) LiF 透過後のチャープによるパルス幅の変化を計算したグラフ。横軸が入射するフーリエ限界パルスのパルス幅で、縦軸が LiF 透過後のパルス幅である。厚みは 7 mm を想定して、群速度分散は [165] から計算している。

4.7.2 LiF の群速度分散と厚みの最適化

LiF の群速度分散は、[165] の屈折率分散から計算すると、10.7 eV で $D_{G.V.D.} \sim 720 \text{ fs}^2/\text{mm}$ あり、さらに吸収端近傍のため不純物などで屈折率は容易に変化するため、先の値より大きくもなり得る。初期パルス幅に対するチャープ後のパルス伸長をグラフにすると Figure 4.23 (b) のように 100 fs スケールでパルス伸長を起こし得る。よって、可能な限り LiF の厚みを抑えることが重要になる。今回のビームライン建設では LiF の薄厚化に特に注力した。まず、Xe チャンバーと真空槽の間は最低限 Xe ガスを封じ切るために LiF 窓が必要で、この LiF 窓をどこまで薄くできるか実験を行った。その結果、2 mm 以下になると LiF 材料が Xe ガスの圧力によってたわんでしまう結果、10.7 eV のインコヒーレントなダイバージェンスが生じてスポットが絞れなくなり、ARPES 像がぼやけてしまうことが分かった。そこで、この真空窓とレンズを一体化することで全体の厚みを確保しながら尚且つ枚数を減らす工夫をした。そして、アナライザーのチャンバーとビ

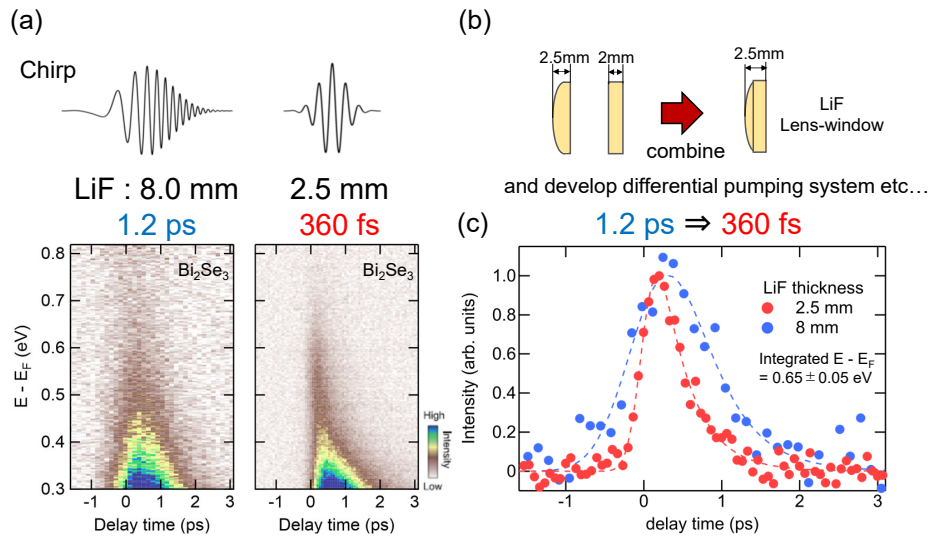


Figure 4.24: LiF の薄厚化によって改善した時間分解能を示した。(a) Bi₂Se₃ の角度積分ダイナミクスで、右図が $E - E_F = 0.7$ eV でのキャリアダイナミクスを意味している。(b) は分光器の窓とレンズを一体化して LiF の薄厚化を行っている。(c) LiF の厚みが 8 mm から 2.5 mm になったことで、大幅な時間分解能の改善を達成している。

ームラインのチャンバーの間にも LiF 真空窓を入れないように差動排気システムを開発した。上記によって、LiF は分光器で使用しているレンズ窓 (2.5 mm) のみになっている。

4.7.3 差動排気システム

LiF 真空窓を排するために、アナライザーチャンバーとビームラインのチャンバーの間の真空を物理的に接続した。ここで問題となるのが真空中で、ビームラインは超高真空用の部品だけでは構成されておらず、ミラーや波長板のモータなどがあるために真空度はせいぜい $\sim 10^{-7}$ Pa 台にとどまってしまう。しかしながら、試料を測定するアナライザーチャンバーでは、スピン検出器のターゲット劣化防止と測定試料の長期安定性から超高真空 $\sim 10^{-9}$ Pa 台の真空度が必要である。こういった真空環境に対して、本装置では差動排気システムを開発した。ビームラインチャンバーとアナライザーチャンバーの間にバッファーとしての真空槽を新たに作製し、アナライザーチャンバーまで段階的に真空度を高めている。完成した装置では、アナライザーチャンバーの真空度として $\sim 5 \times 10^{-9}$ Pa の超高真空に到達しており、装置の安定性を高めている。

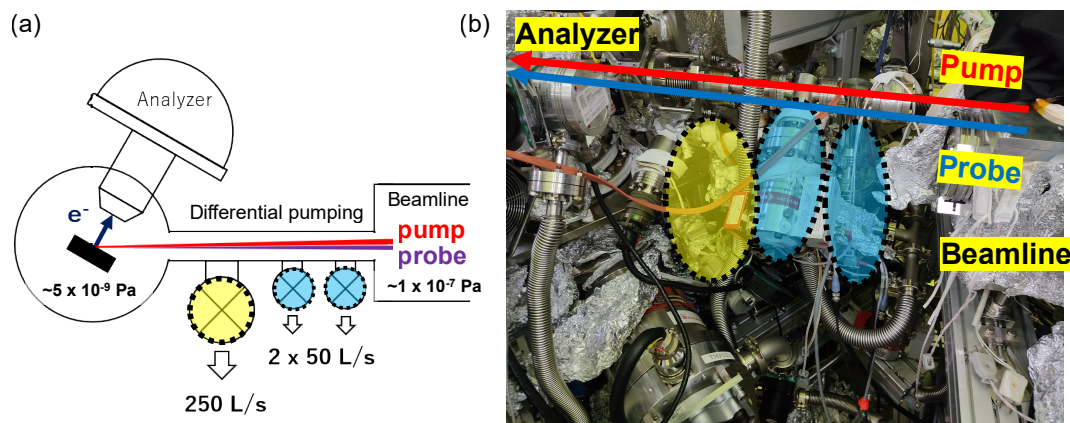


Figure 4.25: 差動排気システムの概略図 (a) と該当場所の写真 (b)。写真の該当箇所の色が概略図に対応しており、図中のポンプパワーで真空ポンプを行うことで、ビームラインとアナライザーのチャンバー間で差動排気システムを構築している。

4.8 時間分解測定のための光学系開発

4.8.1 時間分解測定のセットアップ

時間分解測定では、ポンプ・プローブ間の光路差をスキャンしながら、ポンプ後における励起電子のダイナミクスを調べる。光路差は写真 (Figure 4.26 (b)) のようなステッピングモータのステージにレトロディフレクター型ミラーを載せて、位置を走査することで遅延時間を変化させている。ステッピングモータでは $2\ \mu\text{m}$ ($= 6.6\ \text{fs}$) ステップでの動作が可能となっており、今回の $300\ \text{fs}$ 程度の時間分解能の測定には十分な動作間隔である。レトロディフレクター型ミラーは、入射光の任意の入射角に対してそれに平行な光を反射するようにミラーが幾何学的に組み合わされた光学素子である。これによって、微妙なアライメントの誤差による非平行な成分を無視できる。このようにしてセッティングされたポンプ光は、レンズによって集光されて、試料に到達する。また、ARPES のソフトウェア管理およびスピン分解測定に必要な VLEED ターゲットの磁化反転、そして時間分解測定に必要な光路差を変化させるシステム等は Python プログラムによって自動化・システム化を筆者自身で開発・実装しており、実際の測定に用いている。

4.8.2 ポンプ・プローブ光のオーバーラップ機構

ポンプ・プローブ測定をするにあたって、ポンプ光とプローブ光間の時間・空間的なオーバーラップは欠かせない。時間的なオーバーラップに関しては、パルス幅が 300 fs 程度なので、光路差としては 50 μm 程度の微量なオーバーラップ領域を探し出さなくてはならない。空間的なオーバーラップは 100 μm 程度に光が集光されているので、100 μm スケールでポンプ光とプローブ光を試料上の同じ場所に集光させなければならない。また、10.7 eV レーザーは可視光ではないため目視で探ることが難しく、蛍光剤を使用して目視できても蛍光剤は光電子を放出しないため、時間的なオーバーラップを探することが難しい。これらの問題を把握したうえで、それぞれのオーバーラップ機構を構築したので以下に説明する。

時間的なオーバーラップ機構

ビームラインチャンバーに設けられたオーバーラップ用のチャンバーにて行う。ピックアップミラー (Figure 4.26 (c)) でポンプ光とプローブ光を反射させ、真空窓を透過して大気へ取り出し、ピックアップミラーと試料間の同距離に対応する位置に Si のフォトダイオードを用意することで、オシロスコープから時間方向を合わせる。ここで、ポンプ光とプローブ光でトリガーを合わせる必要があり、これは光源側の基本波を用いている。なお、ポンプ光は大気透過するので問題ないが、10.7 eV レーザーは真空窓を透過した後は大気に吸収されてしまうためシグナルが得られない。しかし同軸方向に 3.57 eV レーザーが少量存在するため、これを用いて時間的なオーバーラップを合わせることが可能になっている。3.57 eV レーザーは LiF レンズを通るなどして 10.7 eV とは若干のズレはあるものの、この手法で十分可能である。そして、Figure 4.26 (a) のような試料を用いて Sb_2Te_3 を対象にポンプ・プローブ由来のシグナルを遅延時間から走査し、光電子分光として時間的なオーバーラップを見つける。

空間的なオーバーラップ機構

ポンプ光とプローブ光を同じ場所に集光させる空間的なオーバーラップは、自身で新たに作成した Figure 4.26 (a) の試料を用いて合わせる。試料は台座に穴を開けた無酸素銅板に Au を蒸着しており、蒸着された多結晶 Au が 10.7 eV レーザー照射で光電子を放出するため、10.7 eV レーザーのスポット位置を把握できる。ポンプ光も同様に多光子励起から光電子を得ることもできる。そして、見るのできない 10.7 eV レーザーの位置を光電子シグナルから探し、開けた穴に光が

通るようにすることで 10.7 eV レーザーとポンプ光を合わせることができる。穴のサイズが $200\text{ }\mu\text{m}$ と集光径とほぼ同程度になるため、この手法で空間的なオーバーラップを見つけることができる。 Sb_2Te_3 試料と一体化している点は重要で、試料を入れ替えることなく、時間と空間的なオーバーラップを同時に調べられるようにしている。

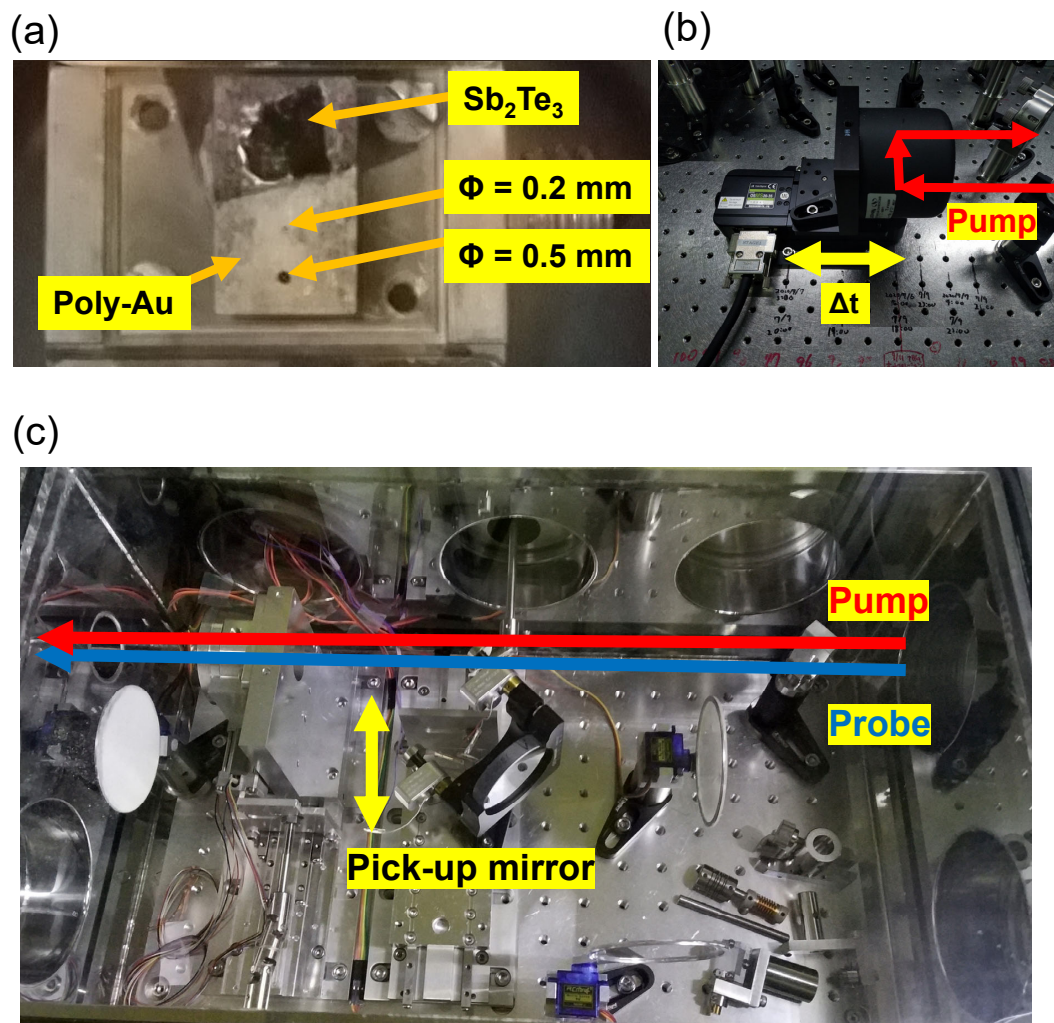


Figure 4.26: 時間・空間オーバーラップに用いたサンプル (a) とステッピングモーターで動作するディレイステージ (b)。 (c) はビームライン中部の時間的なオーバーラップをとるためのチャンバー (Figure 4.22 中の "Overlap system" と記載されている領域) に可動式のピックアップミラーを設置しており、ポンプ・プローブ光をオーバーラップシステムへ誘導している。図はオーバーラップ機構周辺の写真である。

4.9 分解能評価

4.9.1 エネルギー・時間分解能

開発したビームラインから 10.7 eV レーザーによる安定した光電子分光測定が実現した。まず、10.7 eV のエネルギー分解能および 1.19 eV ポンプ、10.7 eV プローブ測定による時間分解能の評価について述べる。

エネルギー分解能

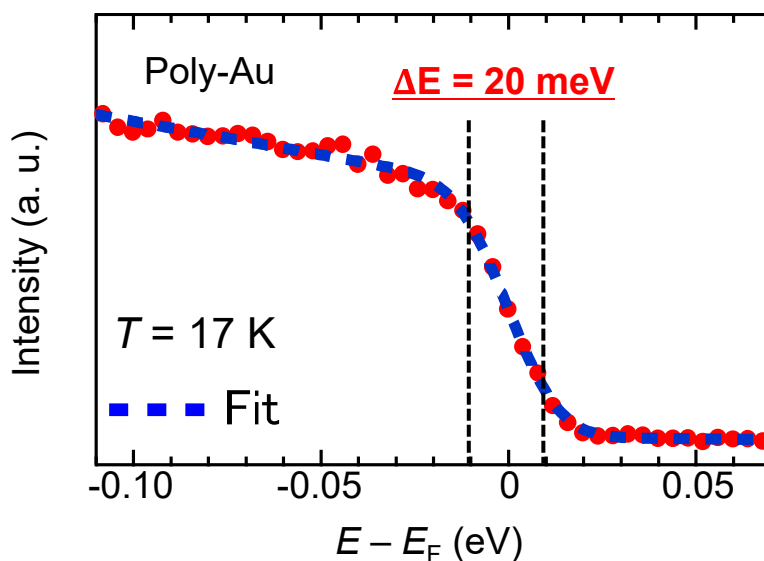


Figure 4.27: 多結晶金 Au 試料を用いて、10.7 eV レーザーで測定されたフェルミ準位近傍の光電子スペクトル。

10.7 eV レーザーを用いた ARPES 測定のエネルギー分解能について、フェルミ準位近傍のエネルギースペクトルから調べた。試料は、多結晶の無酸素銅に金を蒸着した多結晶 Au 試料で、様々な方位を持った金が表面にあるためバンド分散のない様な光電子が得られる。ばらつきを抑えてフェルミエッジが測定できるため、エネルギー分解能の見積もりに適している。そうして、試料温度 17 K で得たフェルミ準位付近の光電子スペクトルとフィッティング結果が Figure 4.27 である。フィッティング関数はフェルミ・ディラック関数に、フェルミエネルギー

近傍の線形項まで状態密度成分を考え、さらにバックグラウンド処理を施した

$$f_{E_F}^{\text{Fermi-Dirac}}(E, T) = \frac{D(E)}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} + C_{\text{B.G.}}(E) \quad (4.35)$$

$$D(E) := a + bE, \quad C_{\text{B.G.}}(E) := c + dE$$

を用いて、エネルギー分解能 ΔE のガウシアン型の光スペクトルを考慮した

$$F_{\text{fit}}^{\Delta E}(E, T) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[f_{E_F}^{\text{Fermi-Dirac}}(E + x, T) \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta E^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\Delta E^2}\right) \right] \quad (4.36)$$

のから求めている。 k_B はボルツマン定数である。これらのうち、 $a, b, c, d, E_F, \Delta E$ をパラメータとして得られた光電子スペクトルにフィッティングすることで、エネルギー分解能を求めることができる。パラメータの推定には最小二乗法を用いており、結果としてエネルギー分解能が 20 meV と見積もられた。もともとの 1040 nm のスペクトル幅が 1032 ~ 1045 nm の 150 meV 程度なので、その 9 倍波として得られる推定値 $170/9 \sim 17$ meV および非線形過程におけるスペクトル拡張の効果によって 20 meV の程度に光のスペクトルが構成されていると考えられる。なお、SARPES 装置のエネルギー分解能は ~ 2 meV 程度であることがわかっており [64]、ここではほとんど無視できる。

時間分解能

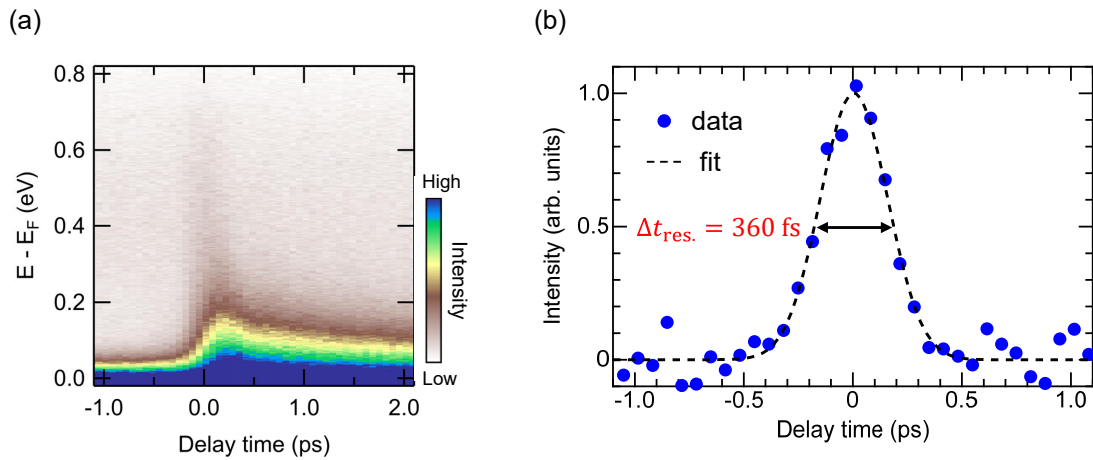


Figure 4.28: HOPG 試料の Γ 点近傍における全角度積算光電子強度の時間分解測定 (a)。(b) は (a) の 0.6 eV 近傍のエネルギーで切り出したプロットとフィッティング。

時間分解能は、高配向性グラファイト (HOPG) 試料を用いて推定した。HOPG 試料では、垂直方位はよく揃っているが、面内方位は完全にランダムな試料となっており、グラフェンで見られる面内方向のダイナミクスを利用することができ、 E_F より十分非占有側では電子散乱による 100 fs 未満の早い緩和が知られている [189]。装置の時間分解能はポンプ光とプローブ光のパルス幅によって定まり、それぞれ Δt_{pump} , Δt_{probe} とすると、ガウシアン型パルスを仮定して

$$\Delta t_{\text{res.}} = \sqrt{\Delta t_{\text{pump}}^2 + \Delta t_{\text{probe}}^2} \quad (4.37)$$

となる。得られる光電子強度 I のダイナミクス形状は、ポンプ・プローブ間の時間差を t 、励起電子の緩和時間を τ とすると、緩和が単一のプロセスのみと仮定できる場合、次のように表せる。

$$I(t) = \int_{-\infty}^t ds \left[A \exp\left(-\frac{t-s}{\tau}\right) H(t-s) \right] \exp\left(-\frac{s^2}{\Delta t_{\text{res.}}^2 / (4 \ln 2)}\right) \quad (4.38)$$

$H(t-s)$ はヘヴィサイドの階段関数である。今回は、緩和時間が少なくとも基本波の 280 fs より十分短い条件を考えるため、(4.38) 式は

$$I(t) \xrightarrow{\tau \ll \Delta t_{\text{res.}}} A \exp\left(-\frac{t^2}{\Delta t_{\text{res.}}^2 / (4 \ln 2)}\right) \quad (4.39)$$

と表せて、ガウシアン関数のフィッティングで十分になる。パラメータの少なさから、結果の信頼性も高まる。そして、実際に HOPG 試料で時間分解測定した結果を Figure 4.28 (a, b) に示す。 $E - E_F = 0.6$ eV のエネルギー領域でダイナミクスを調べたところ、確かにガウシアン型のグラフが得られた。ガウシアン関数によるフィッティングから半値全幅を得ることで、時間分解能が $\Delta t_{\text{res.}} = 360$ fs と見積もられた。また、ポンプ光のパルス幅は $\Delta t_{\text{pump}} = 280$ fs と自己相関波形から確かめており、したがってプローブ光 (10.7 eV) のパルス幅は (4.37) 式より

$$\Delta t_{\text{probe}} = \sqrt{(\Delta t_{\text{res.}})^2 - \Delta t_{\text{pump}}^2} \cong 230 \text{ fs} \quad (4.40)$$

と計算できる。エネルギー分解能との積をとると、

$$\Delta E_{\text{probe}} \Delta t_{\text{probe}} = 4.6 > 1.825 \text{ eV} \cdot \text{fs} \quad (4.41)$$

となった。不等号の最小値はガウシアン形状のフーリエ限界パルスで成立し、ガ

ウシアンリミットと呼ばれる。ガウシアンリミットでは 20 meV スペクトル幅のときパルス幅は 90 fs となるはずで、今回の結果はフーリエ限界パルスとは言えないが、測定にはおよそ十分な性能を発揮できていると考えられる。

4.9.2 10.7 eV の集光サイズ

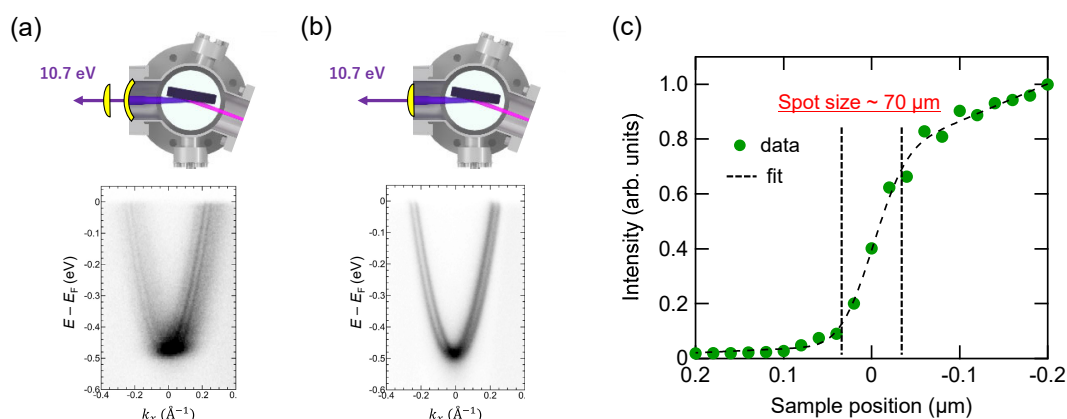


Figure 4.29: (a) LiF 窓が 1 mm の時に測定した Au(111) ラッシュバ表面状態。LiF 窓のゆがみによってスポットが広がった影響から像がぼけている。(b) レンズと窓を一体化した、厚み 2.5 mm の LiF レンズ窓を用いた結果。像がシャープになっている。(c) 10.7 eV スポットサイズの見積もり、横軸が動かしている試料位置で、縦軸が光電子強度となっており、本文で述べるフィッティング関数からスポットサイズを見積もることができる。

10.7 eV のスポットサイズに関しては、LiF 材料に関する困難が伴っていた。Xe をガスセルに封じるにあたって真空槽との間に強い圧力がかかっており、LiF が曲げに弱い影響で歪んでしまっていることがわかった (Figure 4.29 (a))。厚くすれば解決する問題ではあったが、そうすると今度は LiF によるチャープが問題になる。そこで、LiF 厚みの最適化を行い、2 mm が最適であることがわかった。さらにレンズと窓を一体化させて界面反射を減らし、LiF の総合的な厚みを減らし、時間分解能を向上させた (Figure 4.29 (b)) のが分光器の開発経緯である。そうして集光できるようになった 10.7 eV レーザーについて、集光サイズを見積もった。見積りには光電子を用いており、Figure 4.26 (a) の台座付き試料を上下 1 方向に移動させていったときの光電子強度を調べることで、台座から外れたときに光電子がアナライザー焦点位置から外れて見えなくなることを利用している。そうして得た結果が Figure 4.29 (c) である。この実験結果は、レーザー断面 (横モード) の強度分布がほとんどガウス分布であることから、次の関数でフィッティングする

ことができる。

$$G_{\text{fit}}^{\text{spot}}(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[(ax + b)H(x - s) \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta s^2} \exp\left(-\frac{x^2}{2\Delta s^2}\right) \right] \quad (4.42)$$

$ax + b$ の項は、試料近辺のムラから生じる光電子量の変化を補正するための 1 次近似補正成分で、 $H(x - s)$ はヘヴィサイドの階段関数である。上式はちょうど、(4.36) 式に対応して、 $c = d = 0$ としたときの

$$G_{\text{fit}}^{\text{spot}}(s) = \lim_{T \rightarrow 0} F_{\text{fit}}^{\Delta s}(s, T) \quad \left(\because \lim_{T \rightarrow 0} f_s^{\text{Fermi-Dirac}}(x, T) = H(x - s) \right) \quad (4.43)$$

となるので、 T が限りなく小さい値に固定すれば、フィッティングのプログラムとしてはエネルギー分解能評価の方法をそのまま用いることができる。フィッティングした結果、半値全幅は $70 \mu\text{m}$ と見積もることができた。本装置に接続されている、SARPES 装置の光源として実績のある高分解能 7 eV レーザー [121] の集光サイズが $50 \sim 60 \mu\text{m}$ 程度であることを考えると、Tr-SARPES 装置に対しても十分なスポットサイズが実現できたと判断できる。

4.10 測定効率の評価

4.10.1 ARPES と SARPES の測定効率

完成した Tr-SARPES 装置を用いて、まず Si(111) 表面上の Bi 薄膜試料に対して、 10.7 eV レーザーを使った ARPES 測定を行った。Bi は 100 Bilayer 程度以上を積層した厚膜試料を用いている。結果を Figure 4.30 (a,b) に示す。これまで Tr-ARPES で一般的に用いられてきた 6 eV レーザーより広い波数空間が観測できており、ブリルアンゾーン全体の測定が 10.7 eV レーザーによって実現した。測定時間もフェルミ面の取得に約 4 時間、ARPES 像には 30 分程度で現実的な時間内に測定が行える。続いて、代表的なトポロジカル絶縁体である Bi_2Se_3 試料のトポロジカル表面状態を対象に SARPES 測定を行った。測定結果を Figure 4.30 (c,d) に示す。ARPES 測定からはディラックコーン型の分散を 5 分で取得でき、SARPES 測定についても期待されるヘリカルなスピン構造を反映する実験結果が得られた。なお、コーン下側のスピン偏極が反転しないのは、バルクバンドと重なっている影響と考えられる。SARPES では ARPES よりも光電子を多く取り込むためにエネルギー分解能を 30 meV に設定しており、測定時間は 10 分である。これは本装置

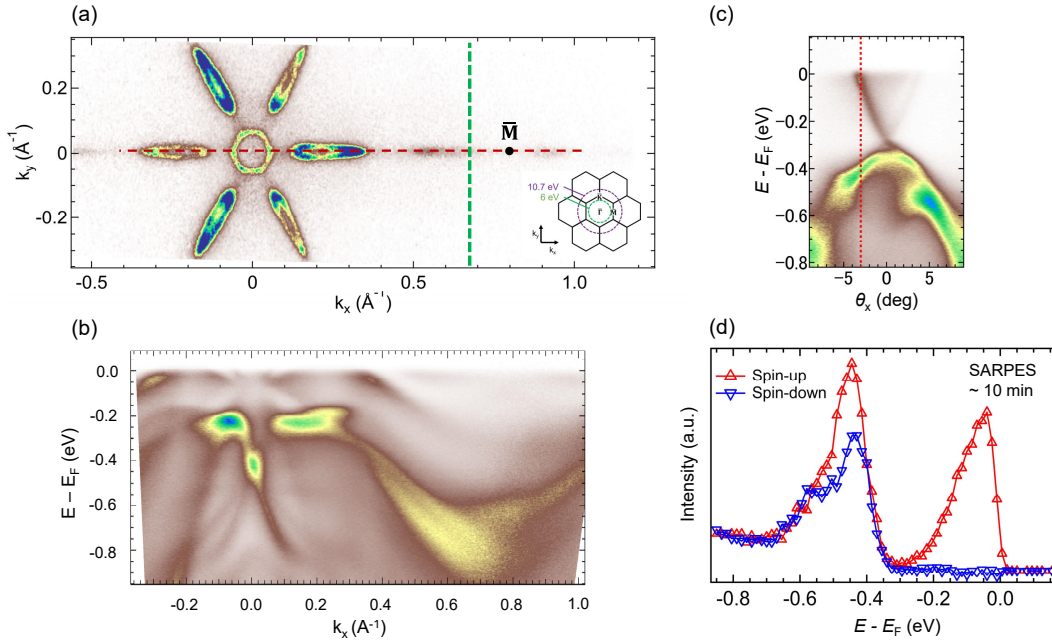


Figure 4.30: (a) Bi/Si(111) 薄膜のフェルミ面。測定時間は4時間。緑点線は6 eV レーザーで観測可能な波数空間の境界を示している。(b) (a) 赤点線上の ARPES 像。測定時間は30分。(c) Bi_2Se_3 の ARPES 像。測定時間は5分。(d) (c) 赤点線上の SARPES 測定結果で、 y 方向スピンを測定している。測定時間は10分。

に併設されている7 eV レーザー [121] と同程度の測定効率となっており、10.7 eV レーザーで非常に短い測定時間の実験が行えることを示した。

4.10.2 Tr-ARPES と Tr-SARPES の測定効率

Bi_2Se_3 試料に対して、Tr-ARPES および Tr-SARPES 測定を行った。 Bi_2Se_3 はトポロジカル絶縁体であり、表面にディラックコーン型のスピン偏極バンド構造を示す [32]。10.7 eV レーザーで測定した Tr-ARPES 測定の結果を Figure 4.31 (a) に示す。ディラックコーン型分散の明瞭なダイナミクスが観測され、測定は各5分の合計30分である。そして、ポンプ後500 fsの電子状態 (Figure 4.31 (b)) について、スピン分解測定の角度マッピングを行った結果が Figure 4.31 (c) である。測定時間は各角度ライン (エネルギー点数71点) が7分で、65ライン測定した合計8時間となっている。 Bi_2Se_3 で期待されるスピン偏極バンド構造が非占有状態で得られた。1つの角度点におけるスピン分解エネルギースペクトルで十分なS/Nを得る場合は、30分の測定時間で完了する (Figure 4.31 (d))。このように、現実的な測定時間で Tr-SARPES 測定が実現していることを確かめた。

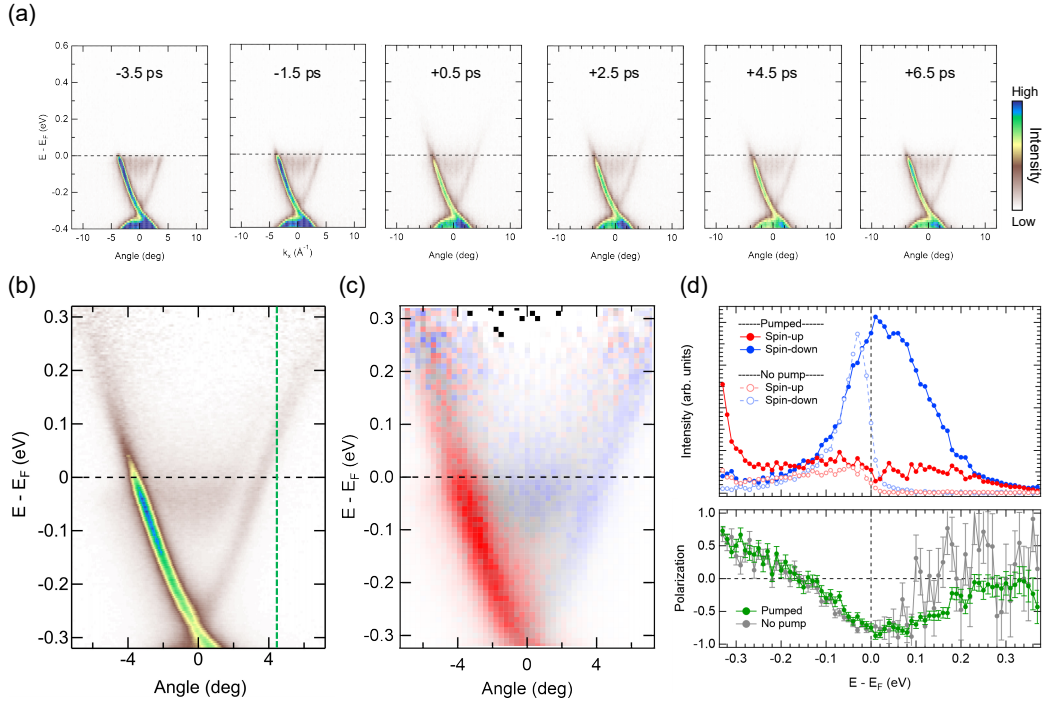


Figure 4.31: 1.19 eV ポンプ、10.7 eV プローブで測定した Bi_2Se_3 のダイナミクス (a) と、フェルミ関数で割った非占有 ARPES 像 (b)。ディラック点はおおよそ $E - E_F = -0.3$ eV にある。(c) は (b) に対応する *Tr-SARPES* 像で、赤がスピニアップ・青がスピンドアウンに対応する。(d) は角度 4 度におけるspin分解エネルギースペクトル。測定時間は、(a) 30 分、(b) 10 分、(c) 8 時間、(d) 30 分である。

4.11 装置の総評と他 *Tr-SARPES* 装置との比較

時間分解測定するうえで重要になるのは、エネルギーと時間分解能である。光パルスはフーリエ変換の性質として、プローブ光のエネルギー幅 ΔE_{probe} とパルス幅 Δt_{probe} に関して、光スペクトルがガウシアン型であるとき、次のトレードオフ関係がある。

$$\Delta E_{\text{probe}} \Delta t_{\text{probe}} \geq 1825 \text{ meV} \cdot \text{fs} \quad (4.44)$$

不等号となっているのは、光のチャープを考慮している。等号になるときはガウシアンリミットと呼ばれるフーリエ限界パルスになる。したがって、ダイナミクスにおける時間スケールと一般的な固体バンドのエネルギースケールに関して適した装置を考えることが重要である。半導体のバンドギャップは 100 meV ~ 1 eV 程度で、スピン分裂幅は 100 meV 以下が一般的である。したがって、装置としては数十 meV のエネルギー分解能が必要と考えられ、必然的に時間分解能に対し

ても 100 fs 程度に制限が与えられ、本装置では上記のような装置を目指した。そして、エネルギー分解能 20 meV、時間分解能 360 fs の装置を開発した。プローブ光の性能としては Figure 4.32 に示した位置が対応する。すなわち、一部の電子・電子散乱と電子・スピン散乱、電子・フォノン散乱について、トポロジカル表面状態など高分解能が求められる物質に対して有効な装置となっている。そして今回の開発によって、安定した Tr-SARPES 装置が実現した。本装置の特徴をまとめると、

1. 高繰り返し: 1 MHz によりスペースチャージを抑えた測定が可能
2. 高い光子エネルギー: 全ブリルアンゾーン観測を可能にする 10.7 eV プローブ光
3. 高強度: Yb:fiber レーザーを光源とする高強度レーザー ($\sim 10^{13}$ photon/s)
4. 時間分解装置として優れたエネルギー分解能 (~ 20 meV)
5. VLEED 型検出器を採用した、検出効率の高いスピン分解測定
6. 2つの VLEED 型検出器を組み合わせた 3 次元スピン分解測定

となる。他の Tr-ARPES および Tr-SARPES 装置に関して、光の繰り返し数と光子エネルギーの相関を比較した結果を Figure 4.33 に示す。この図では、光源を Ti:Sapphire と Yb:fiber レーザーで分けてプロットしている。ここからわかるように、Yb:fiber 光源を採用した Tr-SARPES 装置は本装置が世界初である。そして、MHz 光源で 10 eV 以上の光子エネルギーでの Tr-SARPES 測定を実現している。そういった点で、本装置では現実的な測定時間内でスピン・バレー物質など、広い波数空間のスピン分解測定が要求されるような Tr-SARPES 測定が行える装置としては唯一無二となっていると考えている。また、Yb:fiber レーザーは優れた光源ではあるが、近年開発が進んでいる技術でまだ Tr-ARPES への転用も少なく、本装置がその一翼を担っているともいえる。さらに、エンドステーションの SARPES 装置にも特色があり、世界初の 3 次元スピン分解可能な Tr-SARPES 装置となっていることは特筆すべきである。スピン偏極した光電子は結晶方位や偏光など、実験の幾何学配置に非常に敏感で、基底状態とは違ったスピン偏極成分を容易にとりえるし、試料を回転させてブリルアンゾーン端のスピン偏極成分を調べようと思えば、試料面直方向が変化していくため、それらの効果を正確に取り入れるためにはスピンの全ベクトル成分を調べる必要がある場面も多い。本装置は、そのような要求にこたえられる世界に唯一の装置となっている。

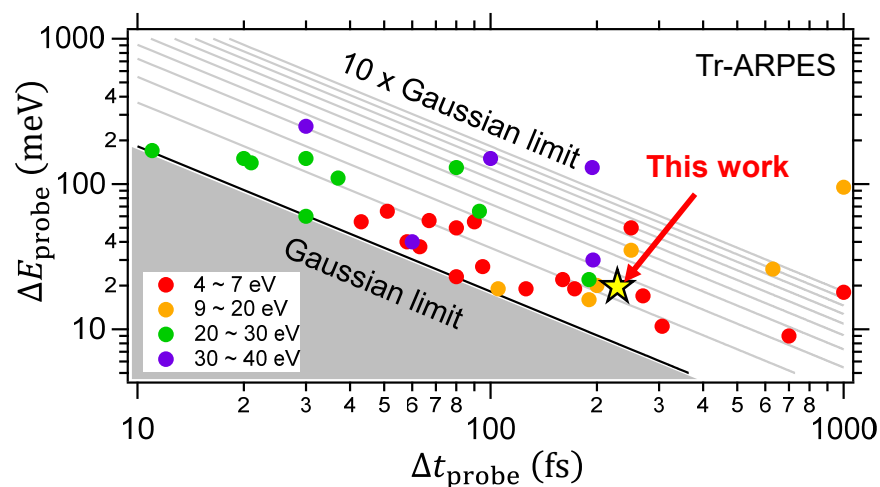


Figure 4.32: プローブ光のパルス時間幅とエネルギースペクトル幅について、Table 4.3 の各 Tr-ARPES 装置で使用するプローブ光のパルス幅に対するエネルギー・スペクトル幅のプロット。フーリエ限界のトレードオフによって負の分散があり、また低い光子エネルギーでは高調波の次数が小さいためエネルギー・スペクトル幅が狭くなる傾向がある。今回開発した装置は、Tr-ARPES 光源として見るとエネルギー分解能がよく、スピン軌道相互作用による微細なエネルギー構造の観測に適していることがわかる。

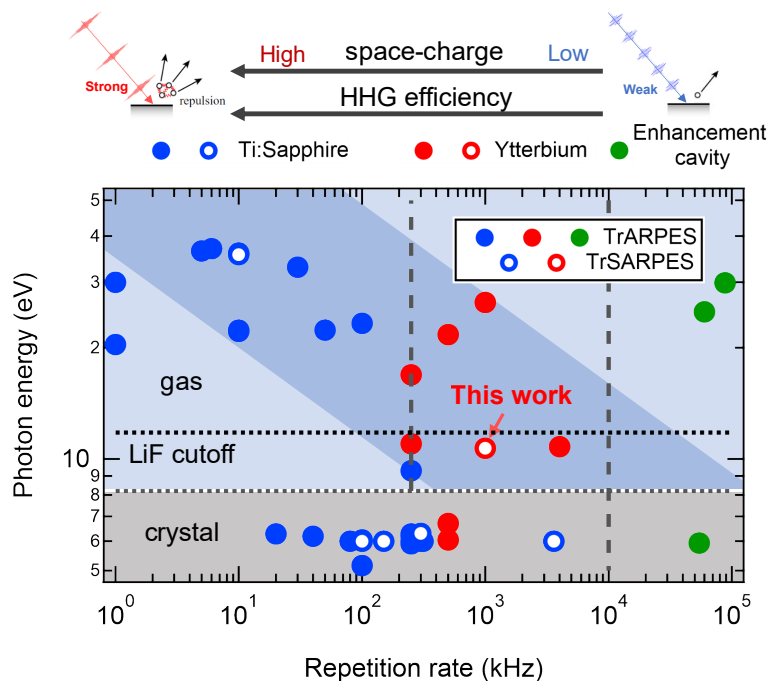


Figure 4.33: Tr-ARPES で使用されているプローブ光の繰り返し数と光子エネルギーをプロットした図。光源によって色分けしており、また白抜きのプロットは Tr-SARPES の光源である。我々はガス高調波・MHz 光源で初めての Tr-SARPES 装置となっている。Table 4.3 の各データを引用

Table 4.3: 2021 年までに開発された Tr-ARPES および Tr-SARPES 装置の性能一覧。(CE) は Cavity-Enhanced の略。

HHG medium	Oscillator	Analyzer	Reference (year)	Probe energy (eV)	Rep. rate (kHz)	$\Delta E_{\text{res.}}$ (meV)	$\Delta t_{\text{res.}}$ (fs)
BBO crystal	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[190] (2017)	5.16	100	23	113
BBO crystal	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[191] (2016)	5.9	250	10.5	350
BBO crystal	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[192] (2012)	5.93	54300	23	310
BBO crystal	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[193] (2019)	6	250	55	100
BBO crystal	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[194] (2018)	6	300	50	250
BBO crystal	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[195] (2012)	6	80	22	163
BBO crystal	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[196] (2020)	6	312	55	58
BBO crystal	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[196] (2020)	6	312	40	70
BBO crystal	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[196] (2020)	6	312	27	103
BBO crystal	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[197] (2014)	6.05	100	50	85
BBO crystal	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[198] (2018)	6.2	250	19	250
BBO crystal	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[199] (2014)	6.19	40	90	89
BBO crystal	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[200] (2012)	6.28	250	70	76
BBO crystal	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[201] (2017)	6.28	20	9	700
BBO crystal	Ti:Sapphire	Tr-SpinPES 2-dim VLEED	[27] (2015)	6.3	300	65	70
BBO crystal	Ti:Sapphire	Tr-SARPES 2-dim Mott	[29] (2016)	6	100	30	200
BBO crystal	Ti:Sapphire	Tr-SARPES 2-dim Mott	[31] (2021)	6	150	20	200
BBO crystal	Ti:Sapphire (CE)	Tr-SARPES 2-dim VLEED	[28] (2016)	6	3600	15	no data
BBO crystal	Yb:based	Tr-ARPES	[202] (2019)	6.05	500	19	130
KBBF crystal	Yb:based	Tr-ARPES	[202] (2019)	6.7	500	18	1000
Xe gas	Nd:YAG	Tr-ARPES	[203] (1988)	10.7	200	100	1000
Xe gas	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[204] (2016)	9.3	250	100	260
Ar gas	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[205] (2011)	20.4	1	150	30
Ar gas	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[206] (2016)	22.1	10	185	13
Kr gas	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[207] (2019)	22.3	50	60	65
Kr gas	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[208] (2014)	22.3	10	150	38
Xe gas	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[209] (2016)	23.25	100	150	80
Ar gas	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[210] (2015)	30	1	800	13
Kr gas	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[147] (2019)	33	30	30	200
Ar gas	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[211] (2013)	36	10	260	125
Ar gas	Ti:Sapphire	Tr-ARPES	[212] (2019)	37	6	130	200
Ar, Kr, Xe gas	Ti:Sapphire (CE)	Tr-ARPES	[213] (2018)	29.9	88000	110	181
Ar gas	Ti:Sapphire (CE)	Tr-ARPES	[214] (2019)	25-60	18400	230	0.036
Ar gas	Ti:Sapphire	Tr-SARPES 2-dim VLEED	[30] (2020)	35.65	10	250	35
Ar gas	Yb:based	Tr-ARPES	[178] (2020)	26.5	1000	200	21
Xe gas	Yb:based	Tr-ARPES	[180] (2020)	10.8	4000	26	700
Xe gas	Yb:based	Tr-ARPES	[215] (2020)	11	250	16	250
Ar gas	Yb:based	Tr-ARPES	[216] (2019)	16.9	250	22	300
Ne, Ar, Kr gas	Yb:based	Tr-ARPES	[179] (2019)	21.7	500	121	37
Ar, Kr, Xe gas	Yb:based (CE)	Tr-ARPES	[217] (2019)	25	60000	22	190
Xe gas	Yb:based (This work)	Tr-SARPES 3-dim VLEED	[181] (2022)	10.7	1000	20	360
FEL	Synchrotron	Tr-ARPES	[218] (2020)	36.5	5	130	150
FEL	Synchrotron	Tr-ARPES	[149] (2016)	8000	0.03	1250	40

Chapter 5

Tr-SARPES 装置を用いたダイナミクスおよびスピン偏極状態の観測

5.1 Sb_2Te_3 トポロジカル表面状態と先行研究

Sb_2Te_3 は Bi_2Se_3 と同じトポロジカル絶縁体であるが、トポロジカル表面状態の出現位置が少し異なり、 Sb_2Te_3 では非占有状態にトポロジカル表面状態が現れる。したがって、ディラックコーン型のバンド構造が非占有状態に形成され、付随したヘリカルなスピン構造が基底状態として存在している [32]。実験的な先行研究としては Tr-ARPES から非占有状態のディラックコーンまで観測 [219, 220] されていたが、そのスピン偏極状態については実験的に明らかでなかった (Figure 5.1)。

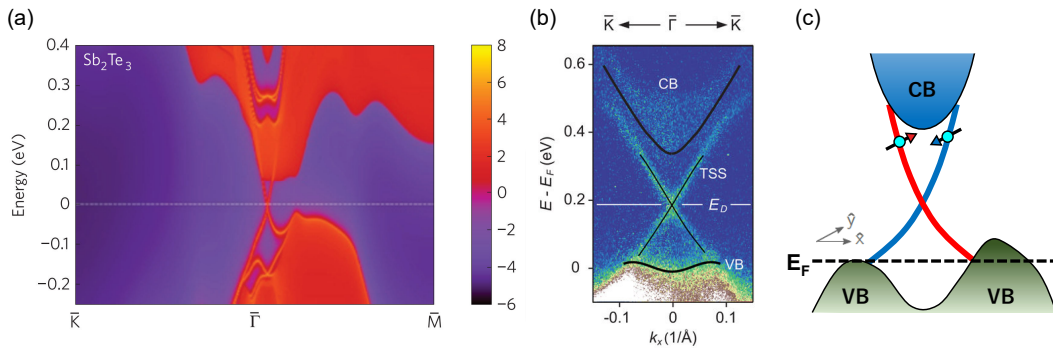


Figure 5.1: (a) 理論計算による Sb_2Te_3 のバンド構造 [32]。 (b) Tr-ARPES で観測された Sb_2Te_3 非占有にあるトポロジカル表面状態のディラックコーン分散 [220]。 (c) 期待されるスピン偏極構造。

5.2 Tr-ARPES によるキャリアダイナミクスの観測

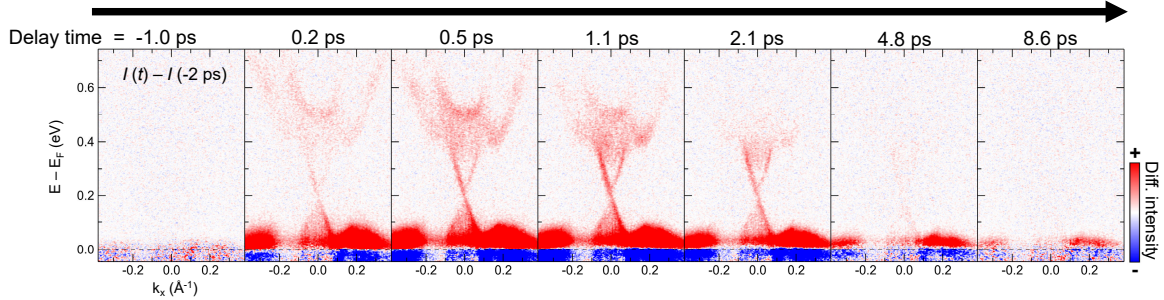


Figure 5.2: 1.19 eV ポンプ・10.7 eV プローブによる Sb_2Te_3 のキャリアダイナミクス。図中 Tr-ARPES 像はポンプの 2 ps 前の Tr-ARPES 像を差し引いた差分像を示しており、赤は光電子が増えた領域、青は減った領域を意味している

Sb_2Te_3 の非占有状態におけるバンド構造を確認するため、開発した装置を用いて 1.19 eV ポンプ、10.7 eV プローブによる Tr-ARPES 測定を自身で行った。結果を Figure 5.2 に示す。計算から期待されるようなディラックコーンのバンド構造と、それより高エネルギー側に位置するバルク状態までのダイナミクスを観察することができた。さらに、各 (E, k) 領域の積算を時間発展に対してプロットした Figure 5.3 から、以下の結果が得られた。

非占有バルク状態 ($E - E_F > 0.4$ eV) のダイナミクス

Figure 5.3 (a) から励起電子のダイナミクスに関して、エネルギーが高いほどポンプ直後における光電子強度の増加率が早く、その後の緩和時間も短くなる様子が確認できる。これは、励起した電子が主に電子ホールやフォノンとの散乱を受けて低エネルギー側の電子に占有していく過程で起こる一般的な現象 [195] で、ポンプ光による励起電子と高エネルギー側から遷移してくる励起電子の競合関係から、 $E - E_F$ が高い領域ほどポンプ直後における光電子強度の立ち上がり時間が早くなっていると考えられる。

トポロジカル表面状態 ($0.4 > E - E_F > 0.1$ eV) のダイナミクス

Figure 5.3 (b) から、非占有バルク状態とは対照的に、ポンプ直後における光電子強度の立ち上がり時間について、 $E - E_F$ が高い程遅くなっている様子が確認できる。これはディラックコーンのバンドに特有のダイナミクス現象 [220, 221] で、ディラックコーンのノード近傍で少なくなってしまう電子状態密度を反映したポ

トルネック効果によって微小エネルギーの非弾性散乱を通した電子緩和が抑えられることにより、このような現象が起きると考えられる。

フェルミ準位近傍 ($0.1 > E - E_F > 0$ eV) のダイナミクス

Figure 5.3 (c) から、緩和時間がフェルミ準位近傍で長くなる様子が確認できる。これは、非熱的な電子が熱的に平衡した電子系と格子系の 2 温度モデルから、電子格子結合を通して長く緩和していると考えられる [222, 223]。

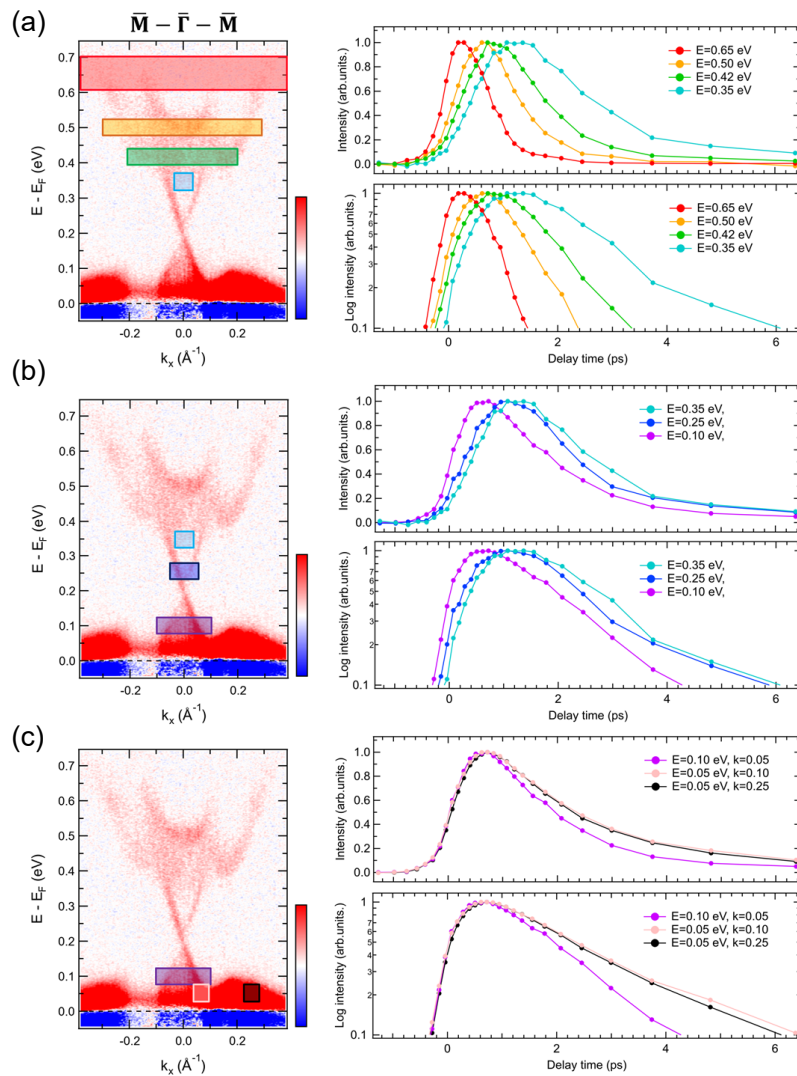


Figure 5.3: (a-c) 左側にはポンプ後 500fs 後の差分 Tr-ARPES 像を示している。それぞれに四角枠で囲ったエネルギー・角度領域を積分したものをプロットして、エネルギー領域ごとに (a),(b),(c) に分けて右側に示している。右プロット図の上図は縦軸が線形で下図は対数プロットになっており、対数プロットの傾きから緩和時間を確認できる。枠の色とプロットの色がそれぞれ対応している。

5.3 Sb_2Te_3 非占有状態の詳細観測

ポンプ後 500 fs 後の Tr-ARPES 像に対して、2 次元角度マップによる等エネルギー面観測を行った (Figure 5.4)。使用している SARPES 装置では電子アナライザー機構 (DA30-L) [122] によって試料を回転させることなく光電子の 2 次元的な角度マッピングを取得することが可能となっており、結果からわかるようにディラックコーンの三角錐的なバンド構造と、それより高エネルギー側の 6 回対称的なバルク由来のバンド構造を確認することができる。このように、通常の ARPES では観測不可能な非占有のバンド構造、およびダイナミクスを、開発した装置を用いて明瞭に観測可能であることを示した。

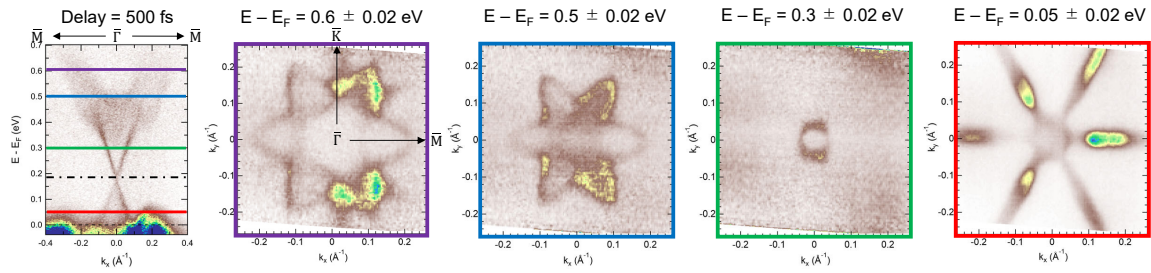


Figure 5.4: 1.19 eV ポンプ、10.7 eV プローブによる Sb_2Te_3 のポンプ後 500 fs における非占有状態の Tr-ARPES 測定結果と、各エネルギーにおける等エネルギー面。

5.4 Sb_2Te_3 非占有状態のスピン分解測定

非占有状態のスピン分解測定を行った。 Sb_2Te_3 で先ほど観測されたディラックコーン型のバンド構造はトポロジカル表面状態としてスピン偏極しているはずであるが、これまでスピン偏極していることを直接示す先行研究は存在しなかった。そこで、開発した Tr-SARPES 装置を用いて観測した結果が Figure 5.5 である。スピンは ARPES 測定における角度方向に垂直な、試料面内方向成分を測定している。これらの像は各角度点でのスピン分解測定結果を組み合わせて描いており、Figure 5.5 (a), (b), (d) では N_\uparrow , N_\downarrow , $N_\uparrow + N_\downarrow$ の角度分解像が得られ、対応するスピン偏極度の Tr-SARPES 像 Figure 5.5 (c) を得ることができる。Figure 5.5 (c), (d) を重ね合わせて像を描くと、Figure 5.6 (b) のような非占有状態のスピン偏極したバンド分散を得ることができる。実験結果からわかるように、トポロジカル表面状態に特徴的なヘリカルなスピン構造が明瞭に捉えられた。加えて、角度点 ± 3 度で測定したスピン分解エネルギースペクトルの結果を Figure 5.6 (d),(e) に示

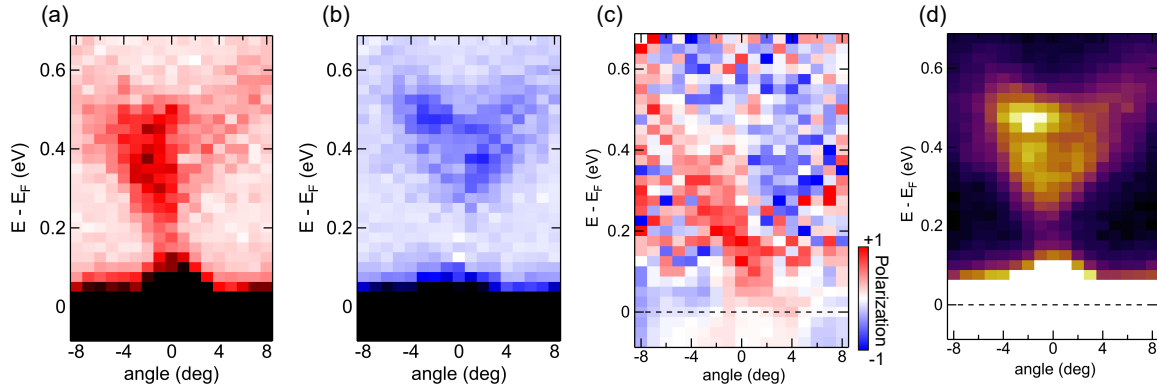


Figure 5.5: ポンプ後 500 fs 後の Sb_2Te_3 に関する非占有状態の Tr-SARPES 測定結果。(a) スピニアップ光電子数、(b) スピンドアウン光電子数、(c) スピン偏極度、(d) スピニアップ・ダウンの積算した角度方向マッピングで、データは各角度のスピ分解エネルギースペクトルについての結果を並べることで示している。(d) の像はエネルギー・角度分解能が Tr-ARPES 測定に比べて劣ること、ディラックコーンの強度がバルクの強度より弱いことからはっきりしていないが、(c) からは明らかに非占有ディラックコーンのヘリカルなスピン構造が確認できる。

す。ディラック点のエネルギーを境にスピンが反転するトポロジカル表面状態に特徴的なスピン構造に加え、より高エネルギー側にも別のスピン偏極構造が確認できる。これは理論計算 Figure 5.6 (c) で Bi_2Se_3 を対象に同様の現象が調べられ [28] ており、バルク状態と表面状態が強く干渉した表面共鳴状態として、頻繁にトポロジカル表面状態とセットで現れる電子状態と考えられる。今回、開発した Tr-SARPES 測定によって Sb_2Te_3 試料で初めて、微細なスピン偏極バンド構造を明らかにすることができた。

最後に、Figure 5.6 (d),(e) で解析したスピン偏極度が 100 % で無かった点について考察する。これは SARPES 装置の角度分解能の影響が主要な要因であると考えている。SARPES 装置のエネルギー・角度分解能について付録 7.1 にまとめた。今回の実験条件は Slit 900, Aperture 5 で測定しており、エネルギー分解能が 28.1 meV、角度分解能が 2.8 度となっている。したがって、分解能まで含めれば $\pm (3 \pm 1.4)$ 度の範囲の角度成分を持った電子を含めて測定していたことになる。この領域にはトポロジカル表面状態だけでなく、固体バルク中のバンド分散と表面共鳴状態が含まれる。なお、バルクバンドはほとんどスピン偏極しない。この場合、無偏極の光電子と表面からのスピン偏極光電子を一緒に測定してしまうため、(3.68) 式から低いスピン偏極度で観測されてしまう。これらを合算しているために 100 % のスピン偏極度が得られなかったと考えられる [224]。ディラック点より下のスピン偏極度に関しては、フェルミ準位より下の非常に多くの占有電

子状態がフェルミ・ディラック分布に従う温度のブロードニング領域と重なっており、その合算でスピン偏極が小さくなっていると考えられる。 -3 度と $+3$ 度で異なるのは、 p 偏光で測定しているために光電子強度が波数非対称になっており、 -3 度側のディラックコーンで光電子強度が小さいことに起因すると考えられる。なお、以上の議論は Sb_2Te_3 のディラックコーンのスピン偏極度が 100 % になることを前提としているが、実際には終状態効果によってトポロジカル表面状態のスピン偏極度が光エネルギーに依存して変化する可能性 [225] もあり、分解能の議論と終状態効果による影響どちらかあるいは両方の効果によってスピン偏極度が 100 % でなかったと考察される。いずれにせよ、スピンヘリカルなディラックコーン型スピン偏極バンドが得られたことは本質的で、本研究によって Sb_2Te_3 非占有状態のスピン偏極バンド構造を捉えられたことに変わりはない。

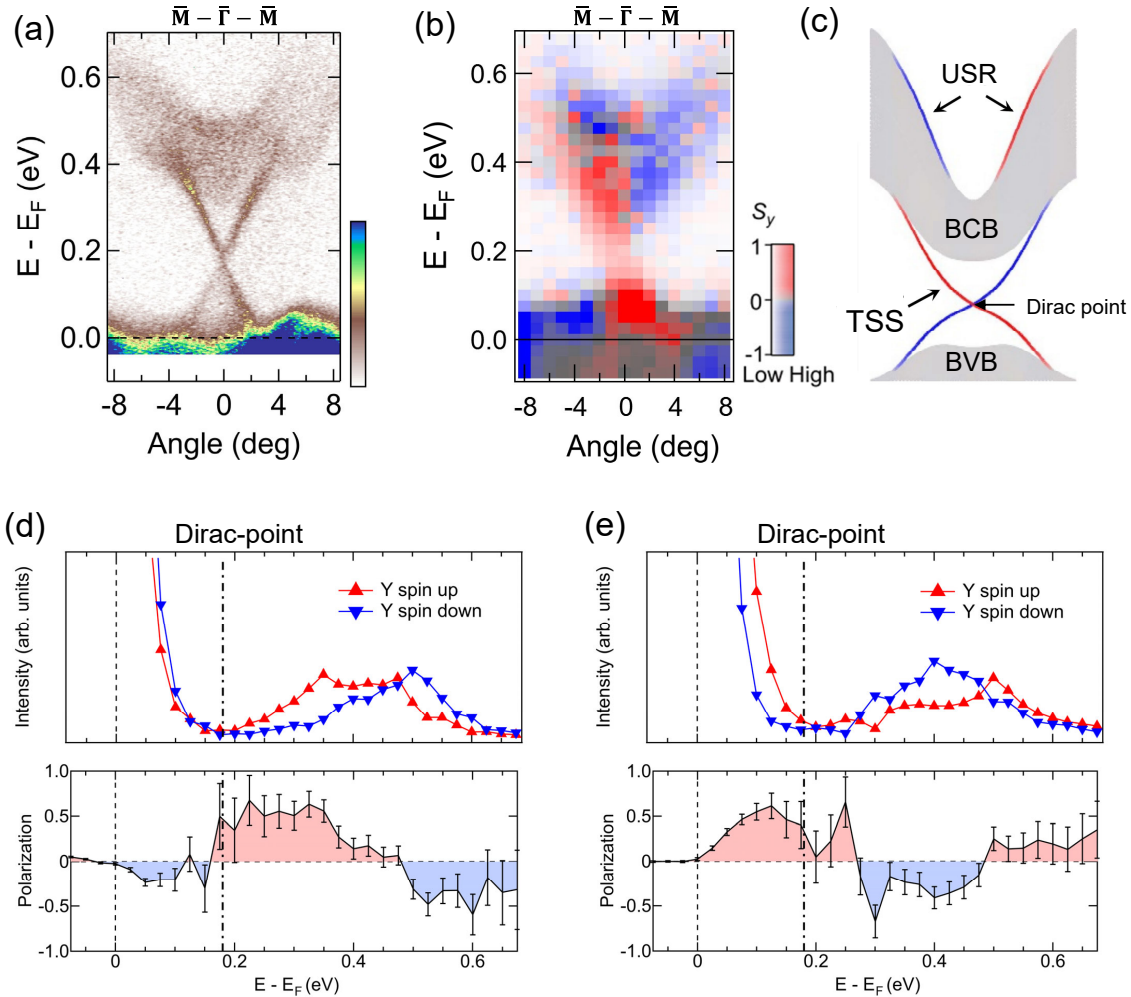


Figure 5.6: ポンプ後 500 fs の電子状態に対して、(a) Tr-SARPES に対応する Tr-ARPES 像、(b) Figure 5.5 (c), (d) を用いて 2 次元的なカラスケールから描いた非占有スピ偏極電子状態の Tr-SARPES 像。(c) トポロジカル表面状態 (TSS : Topological surface state) とともに現れる非占有の表面共鳴状態 (USR : Unoccupied surface resonance) とそのスピ偏極度を示した [28] から引用した図。非占有伝導バンドを BCB (Bulk conduction band)、占有バンドを BVB (Bulk valence band) としている。(d), (e) ± 3 度の角度点で調べた非占有状態のスピ分解エネルギースペクトル。エネルギー方向には、ディラック点を境にスピが反転し、さらに表面共鳴状態にかけて再度スピ反転する様子が確認できる。そして、(d), (e) で波数反転によるスピ反転も明瞭に示すことができる。測定時間は (a) 10 分、(b) 36 時間、(d), (e) がそれぞれ 8 時間である。これらの実験結果は、波数分解まで行えるほど測定効率が良い Tr-SARPES 装置だからこそ現実的な測定時間内で得られている。

Chapter 6

結論

研究内容の総括

スペースチャージを抑えた高繰り返し光源と、VLEED 型検出器を備えた SARPES 装置の組み合わせによって、高いスピン検出効率・高繰り返し・大強度を兼ね備えた研究アプローチから、これまでにない Tr-SARPES 装置を完成させた。そして、非占有スピン偏極バンドとその超高速ダイナミクスの観測に十分なスピン・光電子シグナルを得ることに成功している。これまでの装置は、スピン分解は 2 軸までしか測定できず、また Ti:Sapphire レーザー光源の問題から高繰り返しでも低い光子エネルギーで、高い光子エネルギーでも低繰り返しな装置しかなかったが、今回開発した装置では世界で初めて Tr-SARPES 装置に Yb: fiber レーザー光源を導入し、1 MHz の高繰り返しでかつ 10.7 eV の高い光子エネルギーを両立させている。スピン分解装置に関しても、2 つの VLEED 型検出器から 3 次元的なスピン分解測定を行うことが可能になっている。

筆者が特に取り組んだのは分光器とビームラインの開発および測定システムの構築、そして実際の Sb_2Te_3 を対象にした Tr-SARPES 測定であった。分光器に関しては LiF プリズムを用いた分光器で 3.57 eV 高強度レーザーによるダメージ問題を把握し、ダイクロイックミラーを用いた新しいアイデアで LiF のダメージ問題を克服して 10.7 eV レーザーの安定した分光器を構築している。新しく開発した分光器では LiF レンズの集光非集光の性質を取り入れた分光手法も新しいアイデアとして取り入れて、オリジナルでかつ高い透過率を実現したシステムとなっている。さらにビームラインに関しては、世界最短波長用の MgF_2 半波長板の開発を行って、軌道選択的な Tr-SARPES 測定を行えるようにし、差動排気システムの構築および分光器周辺の LiF 材料の薄厚化に注力して、10.7 eV パルスの短パルス化 (230 fs) を達成している。LiF 材料の薄厚化に関しては LiF 材料の Xe 圧力に

よるゆがみの問題も発見、把握して厚みを調整することで、へき開試料の典型的なドメインサイズ $\sim 100\ \mu\text{m}$ にも対応できる $10.7\ \text{eV}$ スポットサイズ ($\sim 70\ \mu\text{m}$) を実現させている。測定システムの構築については、オーバーラップ機構の作製および測定プログラムの開発を行って、真空中での Tr-SARPES という複雑な測定に対して対応できるようなシステム開発を行っている。分解能についても評価して、 $10.7\ \text{eV}$ レーザーによるエネルギー分解能が $20\ \text{meV}$ 、 $1.19\ \text{eV}$ ポンプ光含めた時間分解能は $360\ \text{fs}$ となった。これは他の Tr-ARPES 装置と比較して高いエネルギー分解能を実現していることを実証しており、フェルミ準位近傍におけるスピン軌道由来の微細なバンド構造を明らかにできることが期待される。

加えて、開発した Tr-SARPES 装置を用いて観察されたトポロジカル絶縁体 Sb_2Te_3 の非占有スピン偏極表面状態を報告した。バルク伝導帯およびトポロジカル表面バンドの非占有状態へポンプ光励起されたキャリアが、それぞれ異なるキャリアダイナミクスを示す振る舞いが観測された。そして、非占有状態のヘリカルなスピン構造の実験的な決定に世界で初めて成功している。したがって、本研究で開発した装置は、これまで非効率とされてきた Tr-SARPES 測定に対して効果的なアプローチを与えられていることが証明できており、波数依存した光スピントロニクス研究に向けて、今後の発展が期待できると考えられる。

将来展望

開発した装置を用いることで、今回観測したトポロジカル表面状態だけでなく、スピンバレー物質など様々な物質系における Tr-SARPES 測定が行えるようになった。これは $10.7\ \text{eV}$ レーザーによる広範囲に観測可能な波数空間領域と $1\ \text{MHz}$ 高繰り返し光源によるスペースチャージを抑えた測定が行えるからこそ達成できる。今後はスピン軌道に由来する物質系や磁性体のスピンダイナミクスについて、バンド描像に基づいたミクロな視点での議論を可能にしていく。

今後の装置アップデートも予定しており、今回の装置で時間分解能の改善は見られたが、フーリエ限界パルスには至れておらず、フーリエ限界パルスになれば $10.7\ \text{eV}$ パルス幅が現在 $230\ \text{fs}$ であるところを $100\ \text{fs}$ 程度にできることから大幅な時間分解能の改善が見込め、より細かなダイナミクスが観測できるようになると期待できる。短パルス化の方法としては、 $3.57\ \text{eV}$ レーザーに LiF とは逆の負分散を与えることで、1 次の群速度分散まではチャープが補正可能になるため、今回 $10.7\ \text{eV}$ レーザーの時間分解能悪化の原因であった LiF 材料のチャープ問題を改善できると考えられる。一方で、ポンプ光のパルス幅 (現在 $280\ \text{fs}$) については、自己位相変調 (SPM) を導入した短パルス化も検討している。SPM は 3 次の非線

形効果で光のエネルギースペクトルが広がることで短パルス化が行えるが、非線形効果を用いるためにパルス強度が必要である。1 MHz ではパルス強度が低くなるが、近年では高繰り返し用途の SPM 実現が報告されてきており、本装置にも取り入れるつもりである。さらに、光パラメトリック増幅 (OPA) を用いてポンプ光のエネルギーを変化させることで、バンド間共鳴励起の研究および光誘起フロッケ状態のspin分解観測も将来展望として挙げられる。spinの光制御は光のコヒーレンス性が求められ、バンド間の直接遷移あるいはフロッケ状態など、電子緩和を除いた形でspinダイナミクスの実験を行うことが望ましい。そこで、OPA システムをポンプ光に導入してポンプ光エネルギーを変換して実験することで、これまでにない光spin制御の基礎過程を明らかにすることが期待できる。

Chapter 7

付録

7.1 Tr-SARPES 装置のエネルギー・角度分解能

Tr-SARPES のエネルギー・角度分解能は 10.7 eV レーザーのエネルギースペクトル幅と SARPES 装置の分解能に依存する。10.7 eV レーザーのエネルギースペクトル幅は 20 meV で、残りは SARPES 装置のパスエネルギーとスリット幅、およびスピンはアパチャーサイズによって決められる (3.2, 3.4.2 節を参照)。以下では特にスリットサイズとアパチャーサイズに依存する分解能についてまとめる。なお、特に 10.7 eV レーザーで測定する典型的なスリット・アパチャーサイズについて示している。また、パスエネルギー ((3.42), (3.44) 式を参照) はすべて 5 eV で測定している。以下、各分解能を一覧に示す。

ARPES のエネルギー・角度分解能

ARPES 測定について、スリットサイズに依存したエネルギー分解能を 10.7 eV で評価した。結果を Table 7.1 に示す。

SARPES のエネルギー・角度分解能

SARPES 測定について、スリットサイズに依存したエネルギー・角度分解能を評価した。エネルギー分解能は多結晶 Bi について、4.9.1 節と同様に 10.7 eV で評価した。角度分解能は [121] で示されているアパチャーサイズから計算した結果である。それぞれの結果を Table 7.2 に示す。

Table 7.1: 10.7 eV レーザーを用いた ARPES 測定におけるエネルギー分解能のスリットサイズ依存性。すべてパスエネルギー 5 eV で測定している。試料は Slit 400 のみ多結晶 Au を用いており、Figure 4.27 で評価した通りである。他のスリットサイズに関しては、Bi の多結晶を用いており、多結晶 Au と同様の解析手法で結果を得ている。分解能は試料には依存せず、装置と光の特性だけで決まるため、多結晶 Au と多結晶 Bi による分解能の違いは生じない。なお、スリット方向の角度分解能はディフレクターと半球アナライザー、および光の集光サイズで決まる。今回は [121] と同等のスポットサイズで同じ装置を用いており、角度分解能は 0.1 度と考えられる。

Slit number	Slit width	Energy resolution
400	0.2 mm	20.3 meV
700	0.8 mm	24.0 meV
800	1.5 mm	28.7 meV
900	2.5 mm	36.2 meV

Table 7.2: 10.7 eV レーザーを用いた SARPES 測定におけるエネルギー・角度分解能のスリット・アパチャーサイズ依存性。すべてパスエネルギー 5 eV で測定している。試料は多結晶 Bi で、Figure 4.27 で評価した通りである。スリットは ARPES と共通である。評価はスリットと各アパチャーの組み合わせに対して行っており、角度分解能は [121] で使用しているアパチャーサイズより計算した結果である。ARPES の角度分解能は 0.1 度と小さく、スピン分解測定にはほとんど影響しない。

Slit number	Aperture number	Aperture size (Energy × Angle direction)	Energy resolution	Angle resolution
700	4	3 mm × 0.5 mm	24.8 meV	0.7 deg
700	5	3 mm × 2 mm	24.5 meV	2.8 deg
800	4	3 mm × 0.5 mm	33.2 meV	0.7 deg
800	5	3 mm × 2 mm	28.9 meV	2.8 deg
900	4	3 mm × 0.5 mm	33.9 meV	0.7 deg
900	5	3 mm × 2 mm	28.1 meV	2.8 deg

参考文献

- [1] J. W. McIver, D. Hsieh, H. Steinberg, P. Jarillo-Herrero, and N. Gedik, Control over topological insulator photocurrents with light polarization, [Nat. Nanotechnol. 7, 96 \(2011\)](#).
- [2] P. Olbrich, L. E. Golub, T. Herrmann, S. N. Danilov, H. Plank, V. V. Bel'kov, G. Mussler, C. Weyrich, C. M. Schneider, J. Kampmeier, D. Grützmacher, L. Plucinski, M. Eschbach, and S. D. Ganichev, Room-Temperature High-Frequency Transport of Dirac Fermions in Epitaxially Grown Sb₂Te₃- and Bi₂Te₃-Based Topological Insulators, [Phys. Rev. Lett. 113, 096601 \(2014\)](#).
- [3] C. Kastl, C. Karnetzky, H. Karl, and A. W. Holleitner, Ultrafast helicity control of surface currents in topological insulators with near-unity fidelity, [Nat. Commun. 6, 1 \(2015\)](#).
- [4] N. Ogawa, R. Yoshimi, K. Yasuda, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Zero-bias photocurrent in ferromagnetic topological insulator, [Nat. Commun. 7, 1 \(2016\)](#).
- [5] K. Kuroda, J. Reimann, J. GÜdde, and U. Höfer, Generation of Transient Photocurrents in the Topological Surface State of Sb₂Te₃ by Direct Optical Excitation with Midinfrared Pulses, [Phys. Rev. Lett. 116, 076801 \(2016\)](#).
- [6] L. Braun, G. Mussler, A. Hruban, M. Konczykowski, T. Schumann, M. Wolf, M. Münzenberg, L. Perfetti, and T. Kampfrath, Ultrafast photocurrents at the surface of the three-dimensional topological insulator Bi₂Se₃, [Nat. Commun. 7, 13259 \(2016\)](#).
- [7] K. F. Mak, K. He, J. Shan, and T. F. Heinz, Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity, [Nat. Nanotechnol. 7, 494 \(2012\)](#).

- [8] X. Xu, W. Yao, D. Xiao, and T. F. Heinz, Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides, [Nat. Phys. **10**, 343 \(2014\)](#).
- [9] A. Manchon, H. C. Koo, J. Nitta, S. M. Frolov, and R. A. Duine, New perspectives for Rashba spin-orbit coupling, [Nat. Mater. **14**, 871 \(2015\)](#).
- [10] D. Hsieh, F. Mahmood, J. W. McIver, D. R. Gardner, Y. S. Lee, and N. Gedik, Selective probing of photoinduced charge and spin dynamics in the bulk and surface of a topological insulator, [Phys. Rev. Lett. **107**, 077401 \(2011\)](#).
- [11] M. C. Wang, S. Qiao, Z. Jiang, S. N. Luo, and J. Qi, Unraveling Photoinduced Spin Dynamics in the Topological Insulator Bi_2Se_3 , [Phys. Rev. Lett. **116**, 036601 \(2016\)](#).
- [12] B. Yan, B. Stadtmüller, N. Haag, S. Jakobs, J. Seidel, D. Jungkenn, S. Mathias, M. Cinchetti, M. Aeschlimann, and C. Felser, Topological states on the gold surface, [Nat. Commun. **6**, 10167 \(2015\)](#).
- [13] T. Oka and S. Kitamura, Floquet Engineering of Quantum Materials, [Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **10**, 387 \(2019\)](#).
- [14] T. Morimoto and N. Nagaosa, Topological nature of nonlinear optical effects in solids, [Sci Adv **2**, e1501524 \(2016\)](#).
- [15] E. J. Sie, J. W. McIver, Y.-H. Lee, L. Fu, J. Kong, and N. Gedik, Valley-selective optical Stark effect in monolayer WS_2 , [Nat. Mater. **14**, 290 \(2015\)](#).
- [16] Y. H. Wang, H. Steinberg, P. Jarillo-Herrero, and N. Gedik, Observation of Floquet-Bloch states on the surface of a topological insulator, [Science **342**, 453 \(2013\)](#).
- [17] N. H. Lindner, G. Refael, and V. Galitski, Floquet topological insulator in semiconductor quantum wells, [Nat. Phys. **7**, 490 \(2011\)](#).
- [18] M. Neupane, S.-Y. Xu, Y. Ishida, S. Jia, B. M. Fregoso, C. Liu, I. Belopolski, G. Bian, N. Alidoust, T. Durakiewicz, V. Galitski, S. Shin, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, Gigantic surface lifetime of an intrinsic topological insulator, [Phys. Rev. Lett. **115**, 116801 \(2015\)](#).
- [19] J. Nelson, T. Stanev, T. LaMountain, and N. Stern, Probing spin dynamics in InSe with time-resolve kerr rotation, in [APS March Meeting 2021](#), Vol. 66, Number 1 (American Physical Society, 2021).

- [20] V. Iyer, Y. P. Chen, and X. Xu, Ultrafast surface state Spin-Carrier dynamics in the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 026807 (2018).
- [21] C.-Y. Lin, L. Moreschini, and A. Lanzara, Present and future trends in spin ARPES, *EPL* **134**, 57001 (2021).
- [22] M. Donath, Spin-resolved inverse photoemission of ferromagnetic surfaces, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **49**, 351 (1989).
- [23] M. Budke, T. Allmers, M. Donath, and G. Rangelov, Combined experimental setup for spin- and angle-resolved direct and inverse photoemission, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 113909 (2007).
- [24] M. Cantoni and R. Bertacco, High efficiency apparatus for spin polarized inverse photoemission, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 2387 (2004).
- [25] A. F. Campos, P. Duret, S. Cabaret, T. Duden, and A. Tejada, Spin- and angle-resolved inverse photoemission setup with spin orientation independent from electron incidence angle, *arXiv* , 2110.12883 (2021).
- [26] Google LLC, "Google Maps, Google Earth.", <https://www.google.co.jp/maps/> (Retrieved December, 2021).
- [27] B. Andres, M. Christ, C. Gahl, M. Wietstruk, M. Weinelt, and J. Kirschner, Separating Exchange Splitting from Spin Mixing in Gadolinium by Femtosecond Laser Excitation, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 207404 (2015).
- [28] C. Jozwiak, J. A. Sobota, K. Gotlieb, A. F. Kemper, C. R. Rotundu, R. J. Birgeneau, Z. Hussain, D.-H. Lee, Z.-X. Shen, and A. Lanzara, Spin-polarized surface resonances accompanying topological surface state formation, *Nat. Commun.* **7**, 13143 (2016).
- [29] J. Sánchez-Barriga, E. Golias, A. Varykhalov, J. Braun, L. V. Yashina, R. Schumann, J. Minár, H. Ebert, O. Kornilov, and O. Rader, Ultrafast spin-polarization control of Dirac fermions in topological insulators, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **93**, 155426 (2016).
- [30] M. Fanciulli, J. Schusser, M.-I. Lee, Z. E. Youbi, O. Heckmann, M. C. Richter, C. Cacho, C. Spezzani, D. Breteau, J.-F. Hergott, P. D'Oliveira, O. Tcherbakoff,

- T. Ruchon, J. Minár, and K. Hricovini, Spin, time, and angle resolved photoemission spectroscopy on WTe₂, [Phys. Rev. Research](#) **2**, 013261 (2020).
- [31] O. J. Clark, F. Freyse, I. Aguilera, A. S. Frolov, A. M. Ionov, S. I. Bozhko, L. V. Yashina, and J. Sánchez-Barriga, Observation of a giant mass enhancement in the ultrafast electron dynamics of a topological semimetal, [Communications Physics](#) **4**, 1 (2021).
- [32] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface, [Nat. Phys.](#) **5**, 438 (2009).
- [33] P. A. M. Dirac, A new notation for quantum mechanics, [Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.](#) **35**, 416 (1939).
- [34] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *"Solid State Physics"* (Holt, Rinehart and Winston, 1976).
- [35] 塚田捷, 『表面物理入門』 (東京大学出版会, 1989).
- [36] P. M. Echenique, R. Berndt, E. V. Chulkov, T. Fauster, A. Goldmann, and U. Höfer, Decay of electronic excitations at metal surfaces, [Surf. Sci. Rep.](#) **52**, 219 (2004).
- [37] I. Tamm, On the possible bound states of electrons on a crystal surface, *Phys. Z. Sowjetunion* **1** (1932).
- [38] On the Surface States Associated with a Periodic Potential", author = "Shockley, William, [Phys. Rev.](#) **56**, 317 (1939).
- [39] 日本表面科学会, 『表面物性 (現代表面科学シリーズ 3)』 (共立出版, 2012).
- [40] S. G. Davison and M. Stęślicka, *"Basic Theory of Surface States"* (Clarendon Press, 1996).
- [41] B. Voigtländer, Surface States, in *"Scanning Probe Microscopy: Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy"*, edited by B. Voigtländer (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015) pp. 135–141.
- [42] 塚田捷, 『仕事関数』 (共立出版, 1983).

- [43] W. Gordy and W. J. O. Thomas, Electronegativities of the Elements, *J. Chem. Phys.* **24**, 439 (1956).
- [44] L. Pauling, THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND. IV. THE ENERGY OF SINGLE BONDS AND THE RELATIVE ELECTRONEGATIVITY OF ATOMS, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3570 (1932).
- [45] S. Yamamoto, Electron emission and work function—Past, present and future, *Appl. Surf. Sci.* **251**, 4 (2005).
- [46] N. D. Lang and W. Kohn, Theory of Metal Surfaces: Work Function, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **3**, 1215 (1971).
- [47] J.J. サクライ (著), J. ナポリターノ (編), 桜井明夫 (訳), 『第2版 現代の量子力学 (上)』 (吉岡書店, 2014).
- [48] J. Kessler, "*Polarized Electrons*" (Springer, Berlin, Heidelberg, 1976).
- [49] 金森順次郎, 『磁性 (新物理学シリーズ7)』 (培風館, 1969).
- [50] P. A. M. Dirac, "*The Principles of Quantum Mechanics*" (Clarendon Press, 1981).
- [51] P. Bruno, Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **39**, 865 (1989).
- [52] K. Kawaguchi, T. Miyamachi, T. Iimori, Y. Takahashi, T. Hattori, T. Yokoyama, M. Kotsugi, and F. Komori, Realizing large out-of-plane magnetic anisotropy in $L1_0$ -FeNi films grown by nitrogen-surfactant epitaxy on Cu(001), *Phys. Rev. Materials* **4**, 054403 (2020).
- [53] K. Kawaguchi, T. Miyamachi, T. Iimori, Y. Takahashi, T. Hattori, T. Yokoyama, M. Kotsugi, and F. Komori, Layer-resolved magnetic moments in N-surfactant assisted $L1_0$ -FeNi thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2022, to be published).
- [54] RASHBA and E, Properties of semiconductors with an extremum loop. I. Cyclotron and combinational Resonance in a magnetic field perpendicular to the plane of the loop, *Sov. Phys.-Solid State* **2**, 1109 (1960).

- [55] L. Petersen and P. Hedegård, A simple tight-binding model of spin-orbit splitting of sp-derived surface states, *Surf. Sci.* **459**, 49 (2000).
- [56] 楠瀬博明, 『スピンと軌道の電子論』 (講談社, 2019).
- [57] S. LaShell, B. A. McDougall, and E. Jensen, Spin Splitting of an Au(111) Surface State Band Observed with Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3419 (1996).
- [58] Y. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. E. Gayone, E. V. Chulkov, S. Blügel, P. M. Echenique, and P. Hofmann, Strong Spin-Orbit Splitting on Bi Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 046403 (2004).
- [59] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hüfner, Direct measurements of the *L*-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **63**, 115415 (2001).
- [60] G. Nicolay, F. Reinert, S. Hüfner, and P. Blaha, Spin-orbit splitting of the *L*-gap surface state on Au(111) and Ag(111), *Phys. Rev. B Condens. Matter* **65**, 033407 (2001).
- [61] K. Sugawara, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, M. Arai, and T. Sasaki, Fermi surface and anisotropic spin-orbit coupling of Sb(111) studied by angle-resolved photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 046411 (2006).
- [62] C. R. Ast, J. Henk, A. Ernst, L. Moreschini, M. C. Falub, D. Pacilé, P. Bruno, K. Kern, and M. Grioni, Giant spin splitting through surface alloying, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 186807 (2007).
- [63] C. R. Ast, D. Pacilé, L. Moreschini, M. C. Falub, M. Papagno, K. Kern, M. Grioni, J. Henk, A. Ernst, S. Ostanin, and P. Bruno, Spin-orbit split two-dimensional electron gas with tunable Rashba and Fermi energy, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **77**, 081407 (2008).
- [64] K. Yaji, A. Harasawa, K. Kuroda, R. Li, B. Yan, F. Komori, and S. Shin, Rashba spin splitting of *L*-gap surface states on Ag(111) and Cu(111), *Phys. Rev. B Condens. Matter* **98**, 041404 (2018).

- [65] H. Lee and H. J. Choi, Role of d orbitals in the Rashba-type spin splitting for noble-metal surfaces, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **86**, 045437 (2012).
- [66] Y. P. Feng, L. Shen, M. Yang, A. Wang, M. Zeng, Q. Wu, S. Chintalapati, and C.-R. Chang, Prospects of spintronics based on 2D materials, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **7**, e1313 (2017).
- [67] M. Z. Hasan and C. L. Kane, Colloquium: Topological insulators, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
- [68] Y. Ando, Topological Insulator Materials, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 102001 (2013).
- [69] C.-X. Liu, X.-L. Qi, H. Zhang, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, Model Hamiltonian for topological insulators, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **82**, 045122 (2010).
- [70] H. Zhang, C.-X. Liu, and S.-C. Zhang, Spin-orbital texture in topological insulators, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 066801 (2013).
- [71] Y. Cao, J. A. Waugh, N. C. Plumb, T. J. Reber, S. Parham, G. Landolt, Z. Xu, A. Yang, J. Schneeloch, G. Gu, J. H. Dil, and D. S. Dessau, Coupled Spin-Orbital Texture in a Prototypical Topological Insulator, *arXiv* **1211.5998** (2012).
- [72] S. Hüfner, *"Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications"* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2003).
- [73] P. A. M. Dirac and N. H. D. Bohr, The quantum theory of the emission and absorption of radiation, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **114**, 243 (1927).
- [74] J. J. Sakurai, *"Advanced Quantum Mechanics"* (Pearson Education, Incorporated, 2006).
- [75] J. Henk, T. Scheunemann, S. V. Halilov, and R. Feder, Magnetic dichroism and electron spin polarization in photoemission: analytical results, *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 47 (1996).
- [76] H. Hertz, Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung, *Ann. Phys.* **267**, 983 (1887).

- [77] A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Ann. Phys.* **322**, 132 (1905).
- [78] J. A. Sobota, Y. He, and Z.-X. Shen, Angle-resolved photoemission studies of quantum materials, *Rev. Mod. Phys.* **93**, 025006 (2021).
- [79] V. N. Strocov, R. Claessen, G. Nicolay, S. Hüfner, A. Kimura, A. Harasawa, S. Shin, A. Kakizaki, P. O. Nilsson, H. I. Starnberg, and P. Blaha, Absolute Band Mapping by Combined Angle-Dependent Very-Low-Energy Electron Diffraction and Photoemission: Application to Cu, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4943 (1998).
- [80] E. E. Krasovskii and W. Schattke, Calculation of the wave functions for semi-infinite crystals with linear methods of band theory, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **59**, R15609 (1999).
- [81] A. Damascelli, Probing the Electronic Structure of Complex Systems by ARPES, *Phys. Scr.* **2004**, 61 (2004).
- [82] M. P. Seah and W. A. Dench, Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979).
- [83] U. Heinzmann and J. H. Dil, Spin-orbit-induced photoelectron spin polarization in angle-resolved photoemission from both atomic and condensed matter targets, *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 173001 (2012).
- [84] T. Okuda and A. Kimura, Spin- and Angle-Resolved Photoemission of Strongly Spin–Orbit Coupled Systems, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 021002 (2013).
- [85] T. Okuda, Recent trends in spin-resolved photoelectron spectroscopy, *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 483001 (2017).
- [86] E. Tamura, W. Piepke, and R. Feder, New spin-polarization effect in photoemission from nonmagnetic surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 934 (1987).
- [87] H. B. Rose, A. Fanelsa, T. Kinoshita, C. Roth, F. U. Hillebrecht, and E. Kisker, Spin-orbit-induced spin polarization in W 4f photoemission, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **53**, 1630 (1996).

- [88] S.-W. Yu, R. David, N. Irmer, B. Schmiedeskamp, N. Müller, U. Heinzmann, and N. A. Cherepkov, Determination of phase differences of transition matrix elements from Pt(110) by means of spin-resolved photoemission with circularly and linearly polarized radiation, *Surf. Sci.* **416**, 396 (1998).
- [89] R. Feder, *"Polarized Electrons in Surface Physics"* (World Scientific, 1985).
- [90] A. Kimura, E. E. Krasovskii, R. Nishimura, K. Miyamoto, T. Kadono, K. Kanomaru, E. V. Chulkov, G. Bihlmayer, K. Shimada, H. Namatame, and M. Taniguchi, Strong rashba-type spin polarization of the photocurrent from bulk continuum States: experiment and theory for Bi(111), *Phys. Rev. Lett.* **105**, 076804 (2010).
- [91] E. A. Seddon, Spin-Resolved Valence Photoemission, in *Handbook of Spintronics*, edited by Y. Xu, D. D. Awschalom, and J. Nitta (Springer Netherlands, Dordrecht, 2016) pp. 831–918.
- [92] U. Heinzmann, J. Kessler, and J. Lorenz, Wavelength Dependence of the Fano Effect, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1325 (1970).
- [93] U. Fano, Spin Orientation of Photoelectrons Ejected by Circularly Polarized Light, *Phys. Rev.* **178**, 131 (1969).
- [94] U. Heinzmann, J. Kessler, and J. Lorenz, Elektronen-Spinpolarisation bei der Photoionisation unpolarisierter Cäsiumatome mit zirkulärpolarisiertem Licht, *Zeitschrift für Physik* **240**, 42 (1970).
- [95] C.-H. Park and S. G. Louie, Spin polarization of photoelectrons from topological insulators, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 097601 (2012).
- [96] C. Jozwiak, C.-H. Park, K. Gotlieb, C. Hwang, D.-H. Lee, S. G. Louie, J. D. Denlinger, C. R. Rotundu, R. J. Birgeneau, Z. Hussain, and A. Lanzara, Photoelectron spin-flipping and texture manipulation in a topological insulator, *Nat. Phys.* **9**, 293 (2013).
- [97] Z.-H. Zhu, C. N. Veenstra, G. Levy, A. Ubaldini, P. Syers, N. P. Butch, J. Paglione, M. W. Haverkort, I. S. Elfimov, and A. Damascelli, Layer-by-layer entangled spin-orbital texture of the topological surface state in Bi₂Se₃, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 216401 (2013).

- [98] Z.-H. Zhu, C. N. Veenstra, S. Zhdanovich, M. P. Schneider, T. Okuda, K. Miyamoto, S.-Y. Zhu, H. Namatame, M. Taniguchi, M. W. Haverkort, I. S. Elfimov, and A. Damascelli, Photoelectron spin-polarization control in the topological insulator Bi₂Se₃, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 076802 (2014).
- [99] K. Kuroda, K. Yaji, M. Nakayama, A. Harasawa, Y. Ishida, S. Watanabe, C.-T. Chen, T. Kondo, F. Komori, and S. Shin, Coherent control over three-dimensional spin polarization for the spin-orbit coupled surface state of Bi₂Se₃, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **94**, 165162 (2016).
- [100] S. Souma, K. Kosaka, T. Sato, M. Komatsu, A. Takayama, T. Takahashi, M. Kriener, K. Segawa, and Y. Ando, Direct measurement of the out-of-plane spin texture in the Dirac-cone surface state of a topological insulator, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 216803 (2011).
- [101] S. Ideta, "*Electronic Structure and its Relationship to Superconductivity in Ironbased and Cuprate High-Tc Superconductors Studied by Angle-resolved Photoemission Spectroscopy*", *Doctoral Dissertation* (University of Tokyo, 2011).
- [102] 葛西昭成, 『接触電位差の測定』, *電子写真* **11**, 1_9 (1972).
- [103] Y. Ishida and S. Shin, Functions to map photoelectron distributions in a variety of setups in angle-resolved photoemission spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.* **89**, 043903 (2018).
- [104] M. Schultze, M. Fiess, N. Karpowicz, J. Gagnon, M. Korbman, M. Hofstetter, S. Neppl, A. L. Cavalieri, Y. Komninos, T. Mercouris, C. A. Nicolaides, R. Pazourek, S. Nagele, J. Feist, J. Burgdörfer, A. M. Azzeer, R. Ernstorfer, R. Kienberger, U. Kleineberg, E. Goulielmakis, F. Krausz, and V. S. Yakovlev, Delay in photoemission, *Science* **328**, 1658 (2010).
- [105] M. Eckstein and M. Kollar, Measuring correlated electron dynamics with time-resolved photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **78**, 245113 (2008).
- [106] H. Aoki, N. Tsuji, M. Eckstein, M. Kollar, T. Oka, and P. Werner, Nonequilibrium dynamical mean-field theory and its applications, *Rev. Mod. Phys.* **86**, 779 (2014).

- [107] T. Rohwer, S. Hellmann, M. Wiesenmayer, C. Sohrt, A. Stange, B. Slomski, A. Carr, Y. Liu, L. M. Avila, M. Kalläne, S. Mathias, L. Kipp, K. Rossnagel, and M. Bauer, Collapse of long-range charge order tracked by time-resolved photoemission at high momenta, *Nature* **471**, 490 (2011).
- [108] M. Zonno, F. Boschini, and A. Damascelli, Time-resolved ARPES on cuprates: Tracking the low-energy electrodynamics in the time domain, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **251**, 147091 (2021).
- [109] J. Lloyd-Hughes, P. M. Oppeneer, T. Pereira Dos Santos, A. Schleife, S. Meng, M. A. Sentef, M. Ruggenthaler, A. Rubio, I. Radu, M. Murnane, X. Shi, H. Kapteyn, B. Stadtmüller, K. M. Dani, F. H. da Jornada, E. Prinz, M. Aeschlimann, R. L. Milot, M. Burdanova, J. Boland, T. Cocker, and F. Hegmann, The 2021 ultrafast spectroscopic probes of condensed matter roadmap, *J. Phys. Condens. Matter* **33**, 10.1088/1361-648X/abfe21 (2021).
- [110] H. Petek, Y. Dai, A. Ghosh, A. Li, Z. Zhou, M. Reutz, S. Yang, and C.-B. Huang, Light Matter, in *Emerging Trends in Chemical Applications of Lasers*, ACS Symposium Series, Vol. 1398 (American Chemical Society, 2021) pp. 153–171.
- [111] P. S. Kirchmann, *"Ultrafast electron dynamics in low-dimensional materials", Doctoral Dissertation* (refubium.fu-berlin.de, 2009).
- [112] W. Gerlach and O. Stern, Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld, *Zeitschrift für Physik* **9**, 349 (1922).
- [113] 高山あかり, 『スピン分解光電子分光装置の建設と Bi 薄膜におけるラッシュバ効果の研究』, 博士論文 (東北大学, 2013).
- [114] V. N. Petrov, V. V. Grebenshikov, B. D. Grachev, and A. S. Kamochkin, New compact classical 40 kV Mott polarimeter, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 1278 (2003).
- [115] M. A. Khakoo, D. Roundy, C. Hicks, N. Margolis, E. Yeung, A. W. Ross, and T. J. Gay, Monte Carlo studies of Mott scattering asymmetries from gold foils, *Phys. Rev. A* **64**, 052713 (2001).
- [116] J. Kessler, Electron Spin Polarization by Low-Energy Scattering from Unpolarized Targets, *Rev. Mod. Phys.* **41**, 3 (1969).

- [117] T. Okuda, Y. Takeichi, Y. Maeda, A. Harasawa, I. Matsuda, T. Kinoshita, and A. Kakizaki, A new spin-polarized photoemission spectrometer with very high efficiency and energy resolution, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 123117 (2008).
- [118] 奥田太一, 『高効率スピン分解光電子分光装置の開発と表面研究への応用』, *表面科学* **30**, 312 (2009).
- [119] R. Bertacco, D. Onofrio, and F. Ciccacci, A novel electron spin-polarization detector with very large analyzing power, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3572 (1999).
- [120] C. Thiede, C. Langenkämper, K. Shirai, A. B. Schmidt, T. Okuda, and M. Donath, Reflectivity and Sherman Maps of Passivated Fe(001): Working Points for a Display-Type Spin-Polarization Analyzer, *Phys. Rev. Applied* **1**, 054003 (2014).
- [121] K. Yaji, A. Harasawa, K. Kuroda, S. Toyohisa, M. Nakayama, Y. Ishida, A. Fukushima, S. Watanabe, C. Chen, F. Komori, and S. Shin, High-resolution three-dimensional spin- and angle-resolved photoelectron spectrometer using vacuum ultraviolet laser light, *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 053111 (2016).
- [122] ScientaOmicron DA30-L, <https://scientaomicron.com/en/Instruments/Electron-Analysers/DA30-L> (Accessed: December 2021).
- [123] E. Kisker, R. Clauberg, and W. Gudat, Electron spectrometer for spinpolarized angle and energyresolved photoemission from ferromagnets, *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 1137 (1982).
- [124] S. Qiao, A. Kimura, A. Harasawa, M. Sawada, J.-G. Chung, and A. Kakizaki, A new compact electron spin polarimeter with a high efficiency, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 4390 (1997).
- [125] F. U. Hillebrecht, R. M. Jungblut, L. Wiebusch, C. Roth, H. B. Rose, D. Knabben, C. Bethke, N. B. Weber, S. Manderla, U. Rosowski, and E. Kisker, High-efficiency spin polarimetry by very-low-energy electron scattering from Fe(100) for spin-resolved photoemission, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1229 (2002).
- [126] A. Winkelmann, D. Hartung, H. Engelhard, C.-T. Chiang, and J. Kirschner, High efficiency electron spin polarization analyzer based on exchange scattering at FeW(001), *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 083303 (2008).

- [127] C. Jozwiak, J. Graf, G. Lebedev, N. Andresen, A. K. Schmid, A. V. Fedorov, F. El Gabaly, W. Wan, A. Lanzara, and Z. Hussain, A high-efficiency spin-resolved photoemission spectrometer combining time-of-flight spectroscopy with exchange-scattering polarimetry, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 053904 (2010).
- [128] T. H. Maiman, Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature* **187**, 493 (1960).
- [129] I. Orfanos, I. Makos, I. Lontos, E. Skantzakis, B. Förg, D. Charalambidis, and P. Tzallas, Attosecond pulse metrology, *APL Photonics* **4**, 080901 (2019).
- [130] R. Ell, U. Morgner, F. X. Käärtner, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, V. Scheuer, G. Angelow, T. Tschudi, M. J. Lederer, A. Boiko, and B. Luther-Davies, Generation of 5-fs pulses and octave-spanning spectra directly from a Ti:sapphire laser, *Opt. Lett.* **26**, 373 (2001).
- [131] D. Strickland and G. Mourou, Compression of amplified chirped optical pulses, *Opt. Commun.* **56**, 219 (1985).
- [132] A. Komarov, H. Leblond, and F. Sanchez, Multistability and hysteresis phenomena in passively mode-locked fiber lasers, *Phys. Rev. A* **71**, 053809 (2005).
- [133] H. M. Crespo and C. C. Rosa, Femtosecond lasers for optical coherence tomography, in *1st Canterbury Workshop on Optical Coherence Tomography and Adaptive Optics*, Vol. 7139 (SPIE, 2008) pp. 23–32.
- [134] C. J. Saraceno, D. Sutter, T. Metzger, and M. Abdou Ahmed, The amazing progress of high-power ultrafast thin-disk lasers, *Journal of the European Optical Society-Rapid Publications* **15**, 1 (2019).
- [135] 北島将太郎, 『3. 高出力固体レーザー及び最新動向』, *J. Plasma Fusion Res.* **97**, 288 (2022).
- [136] A. Lupei, V. Enaki, V. Lupei, C. Presura, and A. Petraru, Resonant electron–phonon coupling of Yb^{3+} in YAG, *J. Alloys Compd.* **275-277**, 196 (1998).
- [137] H. M. Pask, R. J. Carman, D. C. Hanna, A. C. Tropper, C. J. Mackechnie, P. R. Barber, and J. M. Dawes, Ytterbium-doped silica fiber lasers: versatile sources for the 1-1.2 μm region, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **1**, 2 (1995).

- [138] W. Becker, S. Long, and J. K. McIver, Higher-harmonic production in a model atom with short-range potential, *Phys. Rev. A* **41**, 4112 (1990).
- [139] P. B. Corkum, Plasma perspective on strong field multiphoton ionization, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1994 (1993).
- [140] C. Jin, Introduction to High-Order Harmonic Generation, in *Theory of Nonlinear Propagation of High Harmonics Generated in a Gaseous Medium*, edited by C. Jin (Springer International Publishing, Cham, 2013) pp. 1–23.
- [141] K. Midorikawa, Ultrafast dynamic imaging, *Nat. Photonics* **5**, 640 (2011).
- [142] B. Lv, T. Qian, and H. Ding, Angle-resolved photoemission spectroscopy and its application to topological materials, *Nature Reviews Physics* **1**, 609 (2019).
- [143] Igor Pro from WaveMetrics, <https://www.wavemetrics.com/> (Accessed: December 2021).
- [144] G. E. P. Box and M. E. Muller, A Note on the Generation of Random Normal Deviates, *aoms* **29**, 610 (1958).
- [145] M. Matsumoto and T. Nishimura, Mersenne twister: a 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator, *ACM Trans. Model. Comput. Simul.* **8**, 3 (1998).
- [146] B. Schönhense, K. Medjanik, O. Fedchenko, S. Chernov, M. Ellguth, D. Vasilyev, A. Oelsner, J. Viehhaus, D. Kutnyakhov, W. Wurth, H. J. Elmers, and G. Schönhense, Multidimensional photoemission spectroscopy—the space-charge limit, *New J. Phys.* **20**, 033004 (2018).
- [147] E. J. Sie, T. Rohwer, C. Lee, and N. Gedik, Time-resolved XUV ARPES with tunable 24–33 eV laser pulses at 30 meV resolution, *Nat. Commun.* **10**, 3535 (2019).
- [148] R. Bertoni, C. W. Nicholson, L. Waldecker, H. Hübener, C. Monney, U. De Giovannini, M. Puppini, M. Hoesch, E. Springate, R. T. Chapman, C. Cacho, M. Wolf, A. Rubio, and R. Ernstorfer, Generation and Evolution of Spin-, Valley-, and Layer-Polarized Excited Carriers in Inversion-Symmetric WSe₂, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 277201 (2016).

- [149] L.-P. Oloff, A. Chainani, M. Matsunami, K. Takahashi, T. Togashi, H. Osawa, K. Hanff, A. Quer, R. Matsushita, R. Shiraishi, M. Nagashima, A. Kimura, K. Matsuishi, M. Yabashi, Y. Tanaka, G. Rossi, T. Ishikawa, K. Rossnagel, and M. Oura, Time-resolved HAXPES using a microfocused XFEL beam: From vacuum space-charge effects to intrinsic charge-carrier recombination dynamics, [Sci. Rep. 6, 35087 \(2016\)](#).
- [150] L.-P. Oloff, K. Hanff, A. Stange, G. Rohde, F. Diekmann, M. Bauer, and K. Rossnagel, Pump laser-induced space-charge effects in HHG-driven time- and angle-resolved photoelectron spectroscopy, [J. Appl. Phys. 119, 225106 \(2016\)](#).
- [151] Z. Zhao and Y. Kobayashi, Realization of a mW-level 10.7-eV ($\lambda = 115.6$ nm) laser by cascaded third harmonic generation of a Yb: fiber CPA laser at 1-MHz, [Opt. Express 25, 13517 \(2017\)](#).
- [152] D. F. Heath and P. A. Sacher, Effects of a simulated high-energy space environment on the ultraviolet transmittance of optical materials between 1050 Å and 3000 Å, [Appl. Opt. 5, 937 \(1966\)](#).
- [153] Z. Zhao and Y. Kobayashi, Ytterbium fiber-based, 270 fs, 100 W chirped pulse amplification laser system with 1 MHz repetition rate, [Appl. Phys. Express 9, 012701 \(2015\)](#).
- [154] T. C. Briles, *"Production, Deceleration, and Detection of OH Radicals"*, *Doctoral Dissertation* (Colorado University, 2015).
- [155] R. Mahon, T. McIlrath, V. Myerscough, and D. Koopman, Third-harmonic generation in argon, krypton, and xenon: Bandwidth limitations in the vicinity of Lyman- α , [IEEE J. Quantum Electron. 15, 444 \(1979\)](#).
- [156] J. M. Gray, J. Bossert, Y. Shyur, B. Saarel, T. C. Briles, and H. J. Lewandowski, Characterization of a vacuum ultraviolet light source at 118 nm, [J. Chem. Phys. 154, 024201 \(2021\)](#).
- [157] 服部利明, 『非線形光学入門』 (裳華房, 2009).
- [158] R. Miles and S. Harris, Optical third-harmonic generation in alkali metal vapors, [IEEE J. Quantum Electron. 9, 470 \(1973\)](#).

- [159] G. Bjorklund, Effects of focusing on third-order nonlinear processes in isotropic media, [IEEE J. Quantum Electron.](#) **11**, 287 (1975).
- [160] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. Byron Bird, "*The Molecular Theory of Gases and Liquids*" (Wiley, 1954).
- [161] R. Hilbig and R. Wallenstein, Narrowband tunable VUV radiation generated by nonresonant sum- and difference-frequency mixing in xenon and krypton, [Appl. Opt.](#) **21**, 913 (1982).
- [162] P. J. Leonard, Refractive indices, Verdet constants, and Polarizabilities of the inert gases, [At. Data Nucl. Data Tables](#) **14**, 21 (1974).
- [163] A. Bideau-Mehu, Y. Guern, R. Abjean, and A. Johannin-Gilles, Measurement of refractive indices of neon, argon, krypton and xenon in the 253.7–140.4 nm wavelength range. Dispersion relations and estimated oscillator strengths of the resonance lines, [J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.](#) **25**, 395 (1981).
- [164] S. D. Kramer, M. G. Payne, and C. H. Chen, Vacuum-ultraviolet refractive-index measurement in a negatively dispersive region of xenon, [J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB](#) **2**, 1284 (1985).
- [165] H. H. Li, Refractive index of alkali halides and its wavelength and temperature derivatives, [J. Phys. Chem. Ref. Data](#) **5**, 329 (1976).
- [166] L. Poletto, P. Villoresi, F. Frassetto, F. Calegari, F. Ferrari, M. Lucchini, G. Sansone, and M. Nisoli, Time-delay compensated monochromator for the spectral selection of extreme-ultraviolet high-order laser harmonics, [Rev. Sci. Instrum.](#) **80**, 123109 (2009).
- [167] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50\text{--}30,000$ eV, $Z = 1\text{--}92$, [At. Data Nucl. Data Tables](#) **54**, 181 (1993).
- [168] 児嶋洋典, 『XUV 高次高調波分離用高性能ビームスプリッタ材料の特性評価』, 慶応義塾大学理工学部電子工学科神成研究室アニュアルレポート (2011).

- [169] P. Warneck, LiF Color-Center Formation and uv Transmission Losses from Argon and Hydrogen Discharges, *J. Opt. Soc. Am.*, JOSA **55**, 921 (1965).
- [170] Z. Zhao, K. Kuroda, A. Harasawa, T. Kondo, S. Shin, and Y. Kobayashi, Monolithic LiF or MgF₂ lens-window-prism device for coherent 10.7 eV beam source with 1 MHz repetition rate, *Chin. Opt. Lett.*, COL **17**, 051406 (2019).
- [171] E. D. Palik, *"Handbook of Optical Constants of Solids"* (Academic Press, 1998).
- [172] J. R. DeVore, Refractive Indices of Rutile and Sphalerite, *J. Opt. Soc. Am.*, JOSA **41**, 416 (1951).
- [173] T. Siefke, S. Kroker, K. Pfeiffer, O. Puffky, K. Dietrich, D. Franta, I. Ohlídal, A. Szeghalmi, E.-B. Kley, and A. Tünnermann, Materials pushing the application limits of wire grid polarizers further into the deep ultraviolet spectral range, *Adv. Opt. Mater.* **4**, 1780 (2016).
- [174] S. Sarkar, V. Gupta, M. Kumar, J. Schubert, P. T. Probst, J. Joseph, and T. A. F. König, Hybridized Guided-Mode Resonances via Colloidal Plasmonic Self-Assembled Grating, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 13752 (2019).
- [175] S. Y. Kim, Simultaneous determination of refractive index, extinction coefficient, and void distribution of titanium dioxide thin film by optical methods, *Appl. Opt.*, AO **35**, 6703 (1996).
- [176] S. Ratzsch, E.-B. Kley, A. Tünnermann, and A. Szeghalmi, Influence of the oxygen plasma parameters on the atomic layer deposition of titanium dioxide, *Nanotechnology* **26**, 024003 (2015).
- [177] M. Ito, Y. Kataoka, T. Okamoto, M. Yamashita, and T. Sekikawa, Spatiotemporal characterization of single-order high harmonic pulses from time-compensated toroidal-grating monochromator, *Opt. Express* **18**, 6071 (2010).
- [178] M. Keunecke, C. Möller, D. Schmitt, H. Nolte, G. S. M. Jansen, M. Reutzel, M. Gutberlet, G. Halasi, D. Steil, S. Steil, and S. Mathias, Time-resolved momentum microscopy with a 1 MHz high-harmonic extreme ultraviolet beamline, *Rev. Sci. Instrum.* **91**, 063905 (2020).

- [179] M. Puppín, Y. Deng, C. W. Nicholson, J. Feldl, N. B. M. Schröter, H. Vita, P. S. Kirchmann, C. Monney, L. Rettig, M. Wolf, and R. Ernstorfer, Time- and angle-resolved photoemission spectroscopy of solids in the extreme ultraviolet at 500 kHz repetition rate, *Rev. Sci. Instrum.* **90**, 023104 (2019).
- [180] S. Peli, D. Puntel, D. Kopic, B. Sockol, F. Parmigiani, and F. Cilento, Time-resolved VUV ARPES at 10.8 eV photon energy and MHz repetition rate, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **243**, 146978 (2020).
- [181] K. Kawaguchi, K. Kuroda, Z. Zhao, S. Tani, Y. Fukushima, H. Tanaka, A. Harasawa, T. Iimori, R. Noguchi, K. Yaji, S. Shin, F. Komori, Y. Kobayashi, and T. Kondo, Time-, spin- and angle-resolved photoemission spectroscopy of solids in the 10.7-eV ultraviolet at 1 MHz repetition rate, (2022, will be published).
- [182] P. Laporte, J. L. Subtil, M. Courbon, M. Bon, and L. Vincent, Vacuum-ultraviolet refractive index of LiF and MgF₂ in the temperature range 80–300 K, *J. Opt. Soc. Am., JOSA* **73**, 1062 (1983).
- [183] R. Ishikawa, R. Kano, T. Bando, Y. Suematsu, S.-N. Ishikawa, M. Kubo, N. Narukage, H. Hara, S. Tsuneta, H. Watanabe, K. Ichimoto, K. Aoki, and K. Miyagawa, Birefringence of magnesium fluoride in the vacuum ultraviolet and application to a half-waveplate, *Appl. Opt.* **52**, 8205 (2013).
- [184] J. N. Damask, *"Polarization Optics in Telecommunications"* (Springer, 2005).
- [185] MgF₂ ローションプリズム, <https://www.kogakugiken.co.jp/products/polarizer04.html> (Accessed: December 2021).
- [186] J. A. Waugh, T. Nummy, S. Parham, Q. Liu, X. Zhang, A. Zunger, and D. S. Dessau, Minimal ingredients for orbital-texture switches at Dirac points in strong spin–orbit coupled materials, *npj Quantum Materials* **1**, 1 (2016).
- [187] 杉村博之, 『紫外光・真空紫外光により励起する高分子表面改質反応』, *表面技術* **69**, 58 (2018).
- [188] D. H. Parker, Laser photochemistry of molecular oxygen, *Acc. Chem. Res.* **33**, 563 (2000).

- [189] Y. Ishida, T. Togashi, K. Yamamoto, M. Tanaka, T. Taniuchi, T. Kiss, M. Nakajima, T. Suemoto, and S. Shin, Non-thermal hot electrons ultrafastly generating hot optical phonons in graphite, *Sci. Rep.* **1**, 64 (2011).
- [190] K. Kuroda, J. Reimann, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, A. Kimura, J. Gdde, and U. Höfer, Ultrafast energy- and momentum-resolved surface Dirac photocurrents in the topological insulator Sb_2Te_3 , *Phys. Rev. B Condens. Matter* **95**, 081103 (2017).
- [191] Y. Ishida, T. Togashi, K. Yamamoto, M. Tanaka, T. Kiss, T. Otsu, Y. Kobayashi, and S. Shin, Time-resolved photoemission apparatus achieving sub-20-meV energy resolution and high stability, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 123904 (2014).
- [192] C. L. Smallwood, C. Jozwiak, W. Zhang, and A. Lanzara, An ultrafast angle-resolved photoemission apparatus for measuring complex materials, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 123904 (2012).
- [193] S. Freutel, J. D. Rameau, L. Rettig, I. Avigo, M. Ligges, Y. Yoshida, H. Eisaki, J. Schneeloch, R. D. Zhong, Z. J. Xu, G. D. Gu, U. Bovensiepen, and P. D. Johnson, Optical perturbation of the hole pockets in the underdoped high- T_c superconducting cuprates, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **99**, 081116 (2019).
- [194] C. Monney, A. Schuler, T. Jaouen, M.-L. Mottas, T. Wolf, M. Merz, M. Muntwiler, L. Castiglioni, P. Aebi, F. Weber, and M. Hengsberger, Robustness of the charge-ordered phases in IrTe_2 against photoexcitation, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **97**, 075110 (2018).
- [195] J. A. Sobota, S. Yang, J. G. Analytis, Y. L. Chen, I. R. Fisher, P. S. Kirchmann, and Z.-X. Shen, Ultrafast optical excitation of a persistent surface-state population in the topological insulator Bi_2Se_3 , *Phys. Rev. Lett.* **108**, 117403 (2012).
- [196] A. Gauthier, J. A. Sobota, N. Gauthier, K.-J. Xu, H. Pfau, C. R. Rotundu, Z.-X. Shen, and P. S. Kirchmann, Tuning time and energy resolution in time-resolved photoemission spectroscopy with nonlinear crystals, *J. Appl. Phys.* **128**, 093101 (2020).
- [197] F. Boschini, H. Hedayat, C. Dallera, P. Farinello, C. Manzoni, A. Magrez, H. Berger, G. Cerullo, and E. Carpene, An innovative Yb-based ultrafast deep ultraviolet source for time-resolved photoemission experiments, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 123903 (2014).

- [198] F. Boschini, E. H. da Silva Neto, E. Razzoli, M. Zonno, S. Peli, R. P. Day, M. Michiardi, M. Schneider, B. Zwartsenberg, P. Nigge, R. D. Zhong, J. Schneeloch, G. D. Gu, S. Zhdanovich, A. K. Mills, G. Levy, D. J. Jones, C. Giannetti, and A. Damascelli, Collapse of superconductivity in cuprates via ultrafast quenching of phase coherence, *Nat. Mater.* **17**, 416 (2018).
- [199] D. Wegkamp, M. Herzog, L. Xian, M. Gatti, P. Cudazzo, C. L. McGahan, R. E. Marvel, R. F. Haglund, Jr, A. Rubio, M. Wolf, and J. Stähler, Instantaneous band gap collapse in photoexcited monoclinic VO₂ due to photocarrier doping, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 216401 (2014).
- [200] J. Faure, J. Mauchain, E. Papalazarou, W. Yan, J. Pinon, M. Marsi, and L. Perfetti, Full characterization and optimization of a femtosecond ultraviolet laser source for time and angle-resolved photoemission on solid surfaces, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 043109 (2012).
- [201] S. Parham, H. Li, T. J. Nummy, J. A. Waugh, X. Q. Zhou, J. Griffith, J. Schneeloch, R. D. Zhong, G. D. Gu, and D. S. Dessau, Ultrafast Gap Dynamics and Electronic Interactions in a Photoexcited Cuprate Superconductor, *Phys. Rev. X* **7**, 041013 (2017).
- [202] Y. Yang, T. Tang, S. Duan, C. Zhou, D. Hao, and W. Zhang, A time- and angle-resolved photoemission spectroscopy with probe photon energy up to 6.7 eV, *Rev. Sci. Instrum.* **90**, 063905 (2019).
- [203] R. Haight, J. A. Silberman, and M. I. Lilie, Novel system for picosecond photoemission spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 1941 (1988).
- [204] F. Cilento, A. Crepaldi, G. Manzoni, A. Sterzi, M. Zacchigna, P. Bugnon, H. Berger, and F. Parmigiani, Advancing non-equilibrium ARPES experiments by a 9.3 eV coherent ultrafast photon source, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **207**, 7 (2016).
- [205] J. C. Petersen, S. Kaiser, N. Dean, A. Simoncig, H. Y. Liu, A. L. Cavalieri, C. Cacho, I. C. E. Turcu, E. Springate, F. Frassetto, L. Poletto, S. S. Dhesi, H. Berger, and A. Cavalleri, Clocking the melting transition of charge and lattice order in 1T-TaS₂ with ultrafast extreme-ultraviolet angle-resolved photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 177402 (2011).

- [206] G. Rohde, A. Hendel, A. Stange, K. Hanff, L.-P. Oloff, L. X. Yang, K. Rossnagel, and M. Bauer, Time-resolved ARPES with sub-15 fs temporal and near Fourier-limited spectral resolution, *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 103102 (2016).
- [207] J. H. Buss, H. Wang, Y. Xu, J. Maklar, F. Joucken, L. Zeng, S. Stoll, C. Jozwiak, J. Pepper, Y.-D. Chuang, J. D. Denlinger, Z. Hussain, A. Lanzara, and R. A. Kaindl, A setup for extreme-ultraviolet ultrafast angle-resolved photoelectron spectroscopy at 50-kHz repetition rate, *Rev. Sci. Instrum.* **90**, 023105 (2019).
- [208] S. Eich, A. Stange, A. V. Carr, J. Urbancic, T. Popmintchev, M. Wiesenmayer, K. Jansen, A. Ruffing, S. Jakobs, T. Rohwer, S. Hellmann, C. Chen, P. Matyba, L. Kipp, K. Rossnagel, M. Bauer, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, S. Mathias, and M. Aeschlimann, Time- and angle-resolved photoemission spectroscopy with optimized high-harmonic pulses using frequency-doubled Ti:Sapphire lasers, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **195**, 231 (2014).
- [209] R. Wallauer, J. Reimann, N. Armbrust, J. Gddde, and U. Höfer, Intervalley scattering in MoS₂ imaged by two-photon photoemission with a high-harmonic probe, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 162102 (2016).
- [210] I. Gierz, F. Calegari, S. Aeschlimann, M. Chávez Cervantes, C. Cacho, R. T. Chapman, E. Springate, S. Link, U. Starke, C. R. Ast, and A. Cavalleri, Tracking Primary Thermalization Events in Graphene with Photoemission at Extreme Time Scales, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 086803 (2015).
- [211] B. Frietsch, R. Carley, K. Dbrich, C. Gahl, M. Teichmann, O. Schwarzkopf, P. Wernet, and M. Weinelt, A high-order harmonic generation apparatus for time- and angle-resolved photoelectron spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 075106 (2013).
- [212] S. Roth, A. Crepaldi, M. Puppini, G. Gatti, D. Bugini, I. Grimaldi, T. R. Barriot, C. A. Arrell, F. Frassetto, L. Poletto, M. Chergui, A. Marini, and M. Grioni, Photocarrier-induced band-gap renormalization and ultrafast charge dynamics in black phosphorus, *2D Mater.* **6**, 031001 (2019).
- [213] C. Corder, P. Zhao, J. Bakalis, X. Li, M. D. Kershis, A. R. Muraca, M. G. White, and T. K. Allison, Ultrafast extreme ultraviolet photoemission without space charge, *Struct Dyn* **5**, 054301 (2018).

- [214] T. Saule, S. Heinrich, J. Schötz, N. Lilienfein, M. Högner, O. deVries, M. Plötner, J. Weitenberg, D. Esser, J. Schulte, P. Russbueldt, J. Limpert, M. F. Kling, U. Kleineberg, and I. Pupeza, High-flux ultrafast extreme-ultraviolet photoemission spectroscopy at 18.4 MHz pulse repetition rate, *Nat. Commun.* **10**, 458 (2019).
- [215] C. Lee, T. Rohwer, E. J. Sie, A. Zong, E. Baldini, J. Straquadine, P. Walmsley, D. Gardner, Y. S. Lee, I. R. Fisher, and N. Gedik, High resolution time- and angle-resolved photoemission spectroscopy with 11 eV laser pulses, *Rev. Sci. Instrum.* **91**, 043102 (2020).
- [216] R. Cucini, T. Pincelli, G. Panaccione, D. Kopic, F. Frassetto, P. Miotti, G. M. Pierantozzi, S. Peli, A. Fondacaro, A. De Luisa, A. De Vita, P. Carrara, D. Krizmancic, D. T. Payne, F. Salvador, A. Sterzi, L. Poletto, F. Parmigiani, G. Rossi, and F. Cilento, Coherent narrowband light source for ultrafast photoelectron spectroscopy in the 17-31 eV photon energy range, *Struct Dyn* **7**, 014303 (2020).
- [217] A. K. Mills, S. Zhdanovich, M. X. Na, F. Boschini, E. Razzoli, M. Michiardi, A. Sheyerman, M. Schneider, T. J. Hammond, V. Süß, C. Felser, A. Damascelli, and D. J. Jones, Cavity-enhanced high harmonic generation for extreme ultraviolet time- and angle-resolved photoemission spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.* **90**, 083001 (2019).
- [218] D. Kutnyakhov, R. P. Xian, M. Dendzik, M. Heber, F. Pressacco, S. Y. Agustsson, L. Wenthaus, H. Meyer, S. Gieschen, G. Mercurio, A. Benz, K. Bühlman, S. Däster, R. Gort, D. Curcio, K. Volckaert, M. Bianchi, C. Sanders, J. A. Miwa, S. Ulstrup, A. Oelsner, C. Tusche, Y.-J. Chen, D. Vasilyev, K. Medjanik, G. Brenner, S. Dziarzhytski, H. Redlin, B. Manschwetus, S. Dong, J. Hauer, L. Rettig, F. Diekmann, K. Rossnagel, J. Demsar, H.-J. Elmers, P. Hofmann, R. Ernstorfer, G. Schönhense, Y. Acremann, and W. Wurth, Time- and momentum-resolved photoemission studies using time-of-flight momentum microscopy at a free-electron laser, *Rev. Sci. Instrum.* **91**, 013109 (2020).
- [219] J. Reimann, J. Güdde, K. Kuroda, E. V. Chulkov, and U. Höfer, Spectroscopy and dynamics of unoccupied electronic states of the topological insulators Sb_2Te_3 and $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **90**, 081106 (2014).
- [220] S. Zhu, Y. Ishida, K. Kuroda, K. Sumida, M. Ye, J. Wang, H. Pan, M. Taniguchi,

- S. Qiao, S. Shin, and A. Kimura, Ultrafast electron dynamics at the Dirac node of the topological insulator Sb_2Te_3 , [Sci. Rep. **5**, 13213 \(2015\)](#).
- [221] S. Ulstrup, J. C. Johannsen, F. Cilento, J. A. Miwa, A. Crepaldi, M. Zacchigna, C. Cacho, R. Chapman, E. Springate, S. Mammadov, F. Fromm, C. Raidel, T. Seyller, F. Parmigiani, M. Grioni, P. D. C. King, and P. Hofmann, Ultrafast dynamics of massive dirac fermions in bilayer graphene, [Phys. Rev. Lett. **112**, 257401 \(2014\)](#).
- [222] Y. H. Wang, D. Hsieh, E. J. Sie, H. Steinberg, D. R. Gardner, Y. S. Lee, P. Jarillo-Herrero, and N. Gedik, Measurement of Intrinsic Dirac Fermion Cooling on the Surface of the Topological Insulator Bi_2Se_3 Using Time-Resolved and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, [Phys. Rev. Lett. **109**, 127401 \(2012\)](#).
- [223] Y. Ishida, H. Masuda, H. Sakai, S. Ishiwata, and S. Shin, Revealing the ultrafast light-to-matter energy conversion before heat diffusion in a layered Dirac semimetal, [Phys. Rev. B Condens. Matter **93**, 100302 \(2016\)](#).
- [224] S. Souma, M. Komatsu, M. Nomura, T. Sato, A. Takayama, T. Takahashi, K. Eto, K. Segawa, and Y. Ando, Spin polarization of gapped Dirac surface states near the topological phase transition in $\text{TlBi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, [Phys. Rev. Lett. **109**, 186804 \(2012\)](#).
- [225] H. Bentmann, H. Maaß, E. E. Krasovskii, T. R. F. Peixoto, C. Seibel, M. Leandersson, T. Balasubramanian, and F. Reinert, Strong Linear Dichroism in Spin-Polarized Photoemission from Spin-Orbit-Coupled Surface States, [Phys. Rev. Lett. **119**, 106401 \(2017\)](#).

Chapter 8

謝辞

本研究は、東京大学物性研究所において近藤猛准教授ご指導の下で行われ、本博士論文としてまとめることができました。また、黒田健太元助教（現在、広島大学准教授）には研究の隅から隅まで指導していただき、研究の行き詰まるタイミングでも一緒に作業を行っていただけたことは良い思い出となっております。黒田助教無くして本研究は成しえませんでした。共同研究者の小林洋平教授、谷峻太郎助教には光源のレーザーを開発・運用およびトラブルの際にも多くのサポートをいただきました。光源の開発・運用は小林研なしには存在しません。

Zhigang Zhao 元研究員（現在、山東大学教授）には、光源のレーザー開発者として多くの助言をいただきました。また、光源のメンテナンスも行ってもらい、多くを学ぶことができました。Tr-SARPES のエンドステーションである SARPES 装置は、矢治光一郎元研究員（現在、NIMS 主任研究員）主導で安定した開発・運用がなされており、矢治氏からは装置運用に関してたくさんのことを教えていただきました。また、小森文夫教授は修士課程での指導教員でしたが、その後の博士課程でもお世話になりました。岡崎浩三准教授、鈴木剛助教にはセミナーで助言を多くいただきました。

そして、一緒に SARPES 装置のメンテナンスや Tr-SARPES 装置の研究開発を行った、原沢あゆみ氏、飯盛拓嗣氏、野口亮氏、田中宏明氏、福島優斗氏においては、皆様から多くを学べると共に、研究を円滑に進める上でも大きな助力となりました。併せて感謝申し上げます。

秘書の新榮幸子さん、福島昭子さんには研究遂行に当たって必要な書類等を手続していただき、スムーズに研究生活を送ることができました。近藤研究室の Yuxuan Wan 氏、黒川輝風氏、新井陽介氏、Yuyang Dong 氏、合戸洸平氏、加藤圭氏、および OB の國定聡氏、Chun Lin 氏、そして同じ居室を共有する岡崎研究室

や谷内研究室の方々には日々を共にする中で、楽しく研究生生活を送ることができました。ありがとうございました。

令和3年12月

川口 海周